

# Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 20.

18. November.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Maurice Copisarow**, *Über einen möglichen Übergang von anorganischer zu organisierter Materie*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1931. I. 1295 referierten Arbeit. (Kolloid-Ztschr. 56. 67—71. Juli 1931. Manchester.) GURIAN.

**Royce H. Le Roy**, *Eine abgeänderte periodische Einteilung der Elemente, geeignet für den Elementarunterricht in der Chemie*. (Journ. chem. Education 8. 2052—56. Okt. 1931. Crete [Nebraska], Doane College.) SKALIKS.

**E. J. Shaw und Mary Elizabeth Hyde**, *Ein Gleichgewichtsexperiment für den einführenden Laboratoriumskurs in physikalischer Chemie*. Für Übungen im prakt. Unterricht wird die Rk.  $\text{Ag} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightleftharpoons \text{AgNO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  empfohlen. (Journ. chem. Education 8. 2065—68. Okt. 1931. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) SKALIKS.

**Creig S. Hoyt**, *Dämpfe und die Gasgesetze*. Die Dämpfe von Fll. beim oder nahe beim Kp. nehmen einen geringeren Raum ein, als nach den einfachen Gasgesetzen berechnet wird. Aus der BERTHELOTSchen Gleichung u. der Beziehung von GULDBERG (absol. Temp. des Kp.  $\sim = \frac{2}{3}$  der krit. Temp.) wird folgende Gleichung gewonnen:  $P \cdot V = R T \cdot (P_c - 1,32)/P_c$ . Hierin ist  $P_c$  der krit. Druck in at. Der numer. Wert des Korrektionsfaktors  $(P_c - 1,32)/P_c$  wird für *Bzl.*, *A.*, *W.*, *Chf.*, *Ä.* u. *Methylalkohol* berechnet. (Journ. chem. Education 8. 2057—59. Okt. 1931. Grove City [Penns.], Grove City College.) SKALIKS.

**George Scatchard**, *Zwischenatomare Kräfte in binären Legierungen*. TAYLOR (C. 1931. II. 2266) zog aus seinen Rechnungen den Schluß, daß die Theorie von LANGMUIR der nichtelektrolyt. Lsgg. am besten mit den Tatsachen übereinstimmt. Vf. weist darauf hin, daß auf Grund der experimentellen Werte nicht zwischen den Theorien von LANGMUIR u. VAN LAAR entschieden werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3186—88. Aug. 1931. Cambridge, Mass., Inst. of Technology. Res. Lab. of Physical Chem.) LORENZ.

**W. W. Ipatjew jun. und W. I. Tichomirow**, *Verdrängung des Antimons aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff unter Druck*. Unterss. an salzsauren u. alkal. Sb-Lsgg. u. an Lsgg. von Brechweinstein führten Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die Menge des ausgeschiedenen Sb ist bei Drucken bis zu 150 at u. bei geringen Konzentrationen (bis zu 50%) dem Druck proportional. Bei 15 bis 150 at u. höchstens 1-n. Lsgg. ist die Sb-Verdrängung eine Rk. erster Ordnung. Zwischen 100 u. 150° ist die Abhängigkeit des  $\log K$  von  $1/T$  eine Gerade. Es ergibt sich  $K' = 1/(t \cdot p) \log a/(a - x)$ . Mit Hilfe der ARRHENIUSschen Gleichung wird die Aktivierungsenergie für die Sb-Verdrängung durch H zu  $26\,000 \pm 1000$  kcal berechnet. Die Sb-Verdrängung verläuft erst ab 100° mit wesentlicher Geschwindigkeit. Bei gewöhnlicher Temp. findet bei 100 at H die Abscheidung von 1% metall. Sb aus 1-n.  $\text{SbCl}_3$ -Lsg. in 160 Jahren statt. Daß Steigerung des Säuregrades die Rk. verlangsamt, wird auf die größere Löslichkeit des metall. Sb in konzentrierterer Säure zurückgeführt. Bei 175° durchläuft die Geschwindigkeit der Sb-Abscheidung ein Maximum. Die Sb-Verdrängung aus alkal. Sb-Lsgg. verläuft im wesentlichen ebenso wie aus den sauren Lsgg. Aus Brechweinstein wurde bei den entsprechenden Temp. die Verdrängung des Sb durch H nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1951—59. 16/9. 1931.) ELSTNER.

**W. W. Ipatjew jun., M. N. Platonowa und W. S. Malinowski**, *Verdrängung des Arsens aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff unter Druck*. (Vgl. C. 1931. I. 41.) Die Verdrängung des As durch H verläuft bei den untersuchten Bedingungen (15 bis 250 at u. 125 bis 175°) ebenso wie die Verdrängung des Sb (vgl. vorst. Ref.) nach der 1. Ordnung. Die Aktivierungsenergie wird zu  $28\,000 \pm 2000$  kcal berechnet. Bei 100 at wird aus einer 1-n.  $\text{AsCl}_3$ -Lsg. 1% As erst in 1140 Jahren ausgeschieden. Steigerung der HCl-Konz. beschleunigt die Rk. Beim Ersatz der HCl durch NaCl oder KCl bleibt die Rk. aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1959—64. 16/9. 1931.) ELST.

**W. W. Ipatjew jun., I. R. Molkentin und W. P. Theodorowitsch,** *Verdrängung des Wismuts aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff unter Druck.* Die Verdrängung des Bi durch H ist bei 15 bis 250 at Druck eine Rk. 1. Ordnung, die Abhängigkeit des  $\log K$  von  $1/T$  bei 100 bis 150° linear; vgl. die beiden vorstehenden Reff. Die Aktivierungsenergie ist  $25\,400 \pm 600$  kcal. Aus einer 1-n.  $\text{BiCl}_3$ -Lsg. wird bei 100 at H 1% Bi in 37 Jahren ausgeschieden. Die Steigerung der Salzsäurekonz. verlangsamt die Rk., die in essigsaurer Lsg. schneller verläuft als in salzsaurer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1964—70. 16/9. 1931.)

ELSTNER.

**E. Roger Washburn, Vincent Hnizda und Robert Vold,** *Eine Untersuchung der Lösungen von Äthylalkohol in Benzol, in Wasser, und in Benzol und Wasser.* Aus den Messungen der F.-Erniedrigung von A. in W. erhält man für A. das n. Mol.-Gew., die F.-Erniedrigung von A. in Bzl. ist dagegen sehr viel kleiner als die berechnete. A. scheint also in den beiden Lösungsm. eine verschiedene Molekülform zu haben. Vf. bestimmen die FF. des Systems A.-Bzl. über ein großes Konz.-Gebiet. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtern wird festgestellt, daß das Konz.-Gebiet der n. F.-Erniedrigung sehr klein ist. Im ternären System bestimmen Vf. den Refraktionsindex von Lsgg., die sie erhalten, indem sie zu A.-Bzl.-Mischungen gerade so viel W. zusetzen, bis noch keine Trübung entsteht. Das Konz.-Gebiet, in dem sich zwei Phasen bilden, wird auch refraktometr. untersucht. Das Verhältnis — Gew.-% A. in W. : Gew.-% A. in Bzl. — wird berechnet, es variiert zwischen 3,6 u. 10,2. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3237—44. Sept. 1931. Lincoln, Nebraska, Dep. of Chem., Univ.) JUZA.

**Lawrence E. Krohn und Victor K. La Mer,** *Säure-Basenreaktionen in Pyridinlösungen.* Vf. bestimmen den scheinbaren „ $\text{pH}$ “ von Dimethylamin u. von Trichloroessigsäure in reinem Pyridin u. in W.-Pyridinmischungen. Die Angabe „scheinbarer  $\text{pH}$ “ heißt, daß die mit einem Indicator versetzte Pyridinlsg. die gleiche Farbe hat wie eine Lsg. in W. von dem angegebenen pH. Bei der Zugabe von Pyridin zu einer wss., 0,1-molaren Diäthylaminlsg. fällt der scheinbare pH stark ab. Vf. vermuten daher, daß Pyridin auch gewisse saure Eigg. hat. Die pH-Werte der Pyridinlsg. liegen, verglichen mit den Werten für wss. Lsgg., näher beisammen. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3563—65. Sept. 1931. New York, N. Y., Dep. of Chem., Columbia Univ.) JUZA.

**Ethel M. Chapin und James M. Bell,** *Die Löslichkeit von Oxalsäure in wässrigen Lösungen von Salzsäure.* Zu verschiedenen konz. Lsgg. von HCl in W. wird ein Überschuß von Oxalsäure gegeben u. die Mischung zunächst auf eine über der Meßtemp. liegende Temp. erhitzt u. dann einige Stdn. im Thermostaten stehen gelassen. Der Geh. der gesätt. Lsg. an  $(\text{COOH})_2$  u. HCl wird titrimetr. mit  $\text{KMnO}_4$  u. NaOH bestimmt. Die Messungen werden zwischen 0 u. 80° für HCl-Konz. bis zu 34% durchgeführt. Es werden ferner die Dichten der bei 0° gesätt. Lsgg. gemessen. Die Löslichkeit der  $(\text{COOH})_2$  durchläuft mit steigendem Geh. der Lsg. an HCl ein Minimum. Die einzige feste Phase, die in dem System auftritt, ist das Dihydrat der  $(\text{COOH})_2$ . (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3284—87. Sept. 1931. Chapel Hill, North Carolina, Univ.) JUZA.

**J. Großfeld und A. Miermeister,** *Das Verhalten von Caprylsäure, Capronsäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure und Benzoessäure beim Ausschütteln mit Petroläther aus wässriger Lösung.* Für  $c_1$  = Säurekonz. in wss.,  $c_2$  in PAe.-Phase bei gleichem Phasenvol. wurde Konstanz für  $k = c_1/\sqrt{c_2}$  beobachtet.  $k$  betrug für 0,1 n. Säure in 25 ccm Lsg. bei Capronsäure 0,55 Valeriansäure 2,20, Isovaleriansäure 2,66; für 0,002 n. in 25 ccm Lsg. bei Caprylsäure 0,43, Benzoessäure 10,5. Ableitung der Formel zur Berechnung von Cl aus Anfangskonz.  $c_0$ :  $c_1 = -\frac{k^2}{2} + \sqrt{c_0 k^2 + \left(\frac{k^2}{2}\right)^2}$ . Einzelgleichungen der Säuren u. Tabellen über Säureabnahme in % für 0,001—0,1 n. im Original. (Ztschr. analyt. Chem. **85**. 321—30. 1931. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Lebensmittel- usw. Chemie.)

GROSZFELD.

**E. A. Moelwyn-Hughes und C. N. Hinshelwood,** *Die Kinetik von Reaktionen in Lösung.* II. Teil. *Die Zersetzung von Trinitrobenzoessäure in verschiedenen Lösungsmitteln.* (I. vgl. C. 1931. II. 5.) Die Zers. von symm. Trinitrobenzoessäure ( $F. 237,5 \pm 1^\circ$  korr.)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 + \text{CO}_2$  wird in einem Temp.-Bereich von 70° in W., Anisol, Nitrobenzol, Acetophenon u. Toluol studiert. Es sollte festgestellt werden, ob die Konstanz der Rk.-Geschwindigkeit u. Aktivierungswärme beim Wechsel des Lösungsm. als übliche Charakteristik einer monomol. Rk. angesehen werden kann. Die Zers.-Geschwindigkeit wird maßanalyt. verfolgt. In Leitfähigkeits-W. verläuft die Zers. monomol., zwischen 70—100° sehr genau nach:  $\ln k = 32,85 -$

29,970/R T. Bei 60° hat die Konstante unerklärlicherweise nur etwa die Hälfte des berechneten Wertes. Geringe Mengen HCl oder NaOH beschleunigen nur unwesentlich. — In *Anisol* bei 70—139,6° verläuft die Rk. ähnlich wie in W., bei 60° ist gegenüber W. der Geschwindigkeitskoeffizient gefallen, die Aktivierungswärme gestiegen. — In *Nitrobenzol* ist die Rk.-Geschwindigkeit durch W. wesentlich beschleunigt u. von der Vorbehandlung des Lösungsm. abhängig. Die Kinetik der Rk. ist darzustellen:  $\alpha$ ) in auf üblichem Wege gereinigtem Nitrobenzol bei 70—100° durch  $\ln k = 22,34 - 21,700/R T$ ;  $\beta$ ) in ebensolchem Nitrobenzol, das vor der Dest. wochenlang über  $\text{CaCl}_2$  stand:  $\ln k = 22,97 - 26,320/R T$ ;  $\gamma$ ) in für Leitfähigkeitszwecke rein dargestelltem, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum dest. Nitrobenzol bei vollständigem Feuchtigkeitsabschluß bei 85°—139°:  $\ln k = 33,75 - 34,990/R T$ . — Die Halbwertszeiten bei 85° verhalten sich für  $\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$  wie 48 Minuten: 2 Std.: 51,5 Tagen. — In umkrystallisiertem *Acetophenon* werden zwischen 90—110° reproduzierbare Werte nach:  $\ln k = 23,00 - 24,130/R T$  erhalten, nicht aber bei 139,6°. Durch sorgfältige Reinigung u. fraktionierte Dest. von Acetophenon über  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Kp. 72,6°) wird die Geschwindigkeit nur auf etwa den halben Wert erniedrigt, die Aktivierungsenergie um 1300 kcal erhöht. Das katalyt. Verh. von Nitrobenzol im Hinblick auf den großen Einfluß von Spuren von W. ist also abnormal. — In *Toluol* war die exakte Best. der Zers.-Geschwindigkeit wegen geringer Löslichkeit, langsamen Ablaufs u. großer Empfindlichkeit gegen Spuren von Verunreinigungen schwierig. Die Rk. ist auch monomol., W. wirkt wesentlich beschleunigend katalyt. In über Na fraktioniertem Toluol ist die Rk. fallweise für unbestimmte Zeit gehemmt. Die Zers.-Geschwindigkeit ist bei allen Temp. (85—110°) einige hundertmal langsamer als in W. — An einer Zusammenstellung der Werte werden die Ergebnisse diskutiert. Sowohl die Aktivierungswärme, als auch in Z sind bei Wechsel des Lösungsm. u. bei verschiedenen reinen Proben desselben Lösungsm. wesentlich u. angenähert proportional geändert. Die Größe der Änderung bei verschiedenen Proben desselben Lösungsm. (bedingt durch Verunreinigung) übersteigt die Differenz zwischen wechselnden reinen Lösungsm. Die bemerkenswerte Änderung der Aktivierungswärme mit der Natur des Lösungsm. steht im Widerspruch zum Verh. von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , dessen monomol. Zers. in  $\text{Chlf.}$ ,  $\text{CCl}_4$  u. anderen ähnlichen Lösungsm. mit gleicher Geschwindigkeit u. Aktivierungswärme verläuft. Der Unterschied scheint durch die verschiedenen Typen der angewandten Lösungsm. erklärlich. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 131. 186—98. 2/4. 1931. Oxford, Univ.)

SIGMUND.

**Philip T. Stroup und Villiers W. Meloche**, *Die Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktion Natriumarsenit-Natriumtellurat*. Wss. Lsgg. von  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  werden in Glasrohre eingeschmolzen, 2—156 Stdn. im Thermostaten gelassen u. dann das Tellurat jodomet. bestimmt. Die Messungen werden zwischen 89,6 u. 120° durchgeführt. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten für die Rkk.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{Na}_2\text{TeO}_4$  u. die umgekehrte Rk. ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{Na}_2\text{TeO}_3$ ) als bimolekulare Konstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. wird in doppelter Weise bestimmt: 1. direkt aus den Verss., da das System nach etwa 100 Stdn. das Gleichgewicht erreicht u. 2. durch Division der Geschwindigkeitskonstanten der Rk. u. der inversen Rk. Die Unters. der Rk. wird durch die Nebenrk. zwischen  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  nicht gestört; in stark NaOH-haltigen Lsgg. macht sich diese letztere Rk. sehr viel stärker bemerkbar. — Es wird ferner der Einfluß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. NaOH auf die Arsenit-Telluratrk. untersucht. In saurer Lsg. geht die Rk. sehr langsam vor sich, in alkal. Lsgg. ist der Rk.-Verlauf sehr rasch, die Rk. kann aber nicht mehr studiert werden, da sie durch die schon angeführte Arsenit-Telluratrk., deren Endprodd.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$  u. Polytelluride sind, überlagert wird. Für die Aktivierungsenergie werden 14 380 cal berechnet. Die Rk.-Geschwindigkeit in saurer u. in alkal. Lsg. geht parallel mit der Konz. der reagierenden Ionen in diesen Lsgg. Der verhältnismäßig langsame Verlauf der Rk. ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß neben dem Elektronenaustausch der Austausch von O-Atomen eine Rolle spielt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3331—33. Sept. 1931. Madison, Viscosin, Dep. of Chem., Univ.)

JUZA.

**L. F. Marek und W. B. Mc Cluer**, *Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Dissoziation von Äthan und Propan*. Der Crackprozeß ist bisher noch nie an einfachen, reinen KW-stoffen genau studiert worden. Die benutzten Gase waren 99—99,5%ig. Die vorgeheizten Gase von genau bekannter Zus. durchstreichen eine in einem Pb-Bade liegende verkupferte Stahlspirale; die Analysenmethoden (auf  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$  beim Äthan, bei Propan außerdem auf Propylen) werden beschrieben. Die Rkk. wurden also monomolekular u. homogen angenommen u. danach die Reaktionskonstanten be-

rechnet; eingesetzt wird die Konz.-Abnahme des Äthans bzw. des Propan. Besondere Verss. zeigen, daß sich das gebildete Äthylen nur in geringem Maße polymerisiert; das Gleiche wird nach fremden Verss. für Propylen angenommen. Die Versuchstemp. ist stets 600—700°, die Reaktionsdauer 1—15 Sek. Für das Äthan kann eine Korrektur für die entgegengesetzte Rk. angebracht werden, für Propan nicht.  $k = (2,303/\Theta) \cdot [\log(1 - \Sigma a)/(1 - \Sigma b)]$ , wo  $\Theta$  die Kontaktdauer,  $\Sigma a$  u.  $\Sigma b$  die Konz. des KW-stoffs ist. — Für die Umsetzung von Äthan in  $H_2$  + Äthylen gilt  $\log k = 15,12 - 15,970/T$ , für die Zers. von Propan in Propylen,  $H_2$ , Äthylen u. Methan  $\log k = 13,44 - 13,500/T$ . Für Äthan verdoppeln sich die Konstanten, wenn die Temp. um 15°, für Propan, wenn sie um 18° steigt. Für die Rk.  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  errechnet sich  $\log k' = 8,79 - 9140/T$  (Verdoppelung für einen Temp.-Anstieg von 25°). (Ind. engin. Chem. 23. 878—81. Aug. 1931. Cambridge, Mass., Res. Lab. of applied Chem.) W. A. ROTH.

G. B. Heisig, *Die Einwirkung von Radium auf einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. LIND (vgl. C. 1926. II. 980) hat die Einw. von Ra auf gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe untersucht u. festgestellt, daß bei den gesätt. KW-stoffen der Quotient  $-M/N$ , die Zahl der reagierenden KW-stoffmoll. pro gebildetes Ionenpaar, etwa die Größe 2 hat u. bei den ungesätt. KW-stoffen zwischen 5 ( $C_2H_4$ ) u. 20 ( $C_2H_2$ ) schwankt. Vf. untersucht, ob die Einführung von gesätt. Gruppen den Quotient  $-M/N$  bei den ungesätt. KW-stoffen auf den Wert der gesätt. erniedrigt. Es werden untersucht: Allen, Methyl- u. Dimethylacetylen, 2-Buten u. Isopren bei  $25 \pm 0,1^\circ$  nach der von LIND angegebenen Methode. Die  $-M/N$ -Werte der genannten Stoffe sind: 10,0 u. 10,7; 8,3; 5,8; 3,8; 11,5 u. 10,3. Diese Werte sind, ausgenommen bei dem Isopren, während des ganzen Rk.-Verlaufes konstant. Bei der Zers. bilden sich neben  $H_2$  u.  $CH_4$  fl. u. feste Stoffe, deren Aussehen u. Beschaffenheit beschrieben wird. Die  $-M/N$ -Werte scheinen nicht nur von dem At.-Gew. bezogen auf die Anzahl der Doppelbindungen abzuhängen, sondern auch von der Stellung der Substituenten zu den Doppelbindungen. Wenn ein H-Atom eines endständigen, ungesätt. C-Atoms durch eine Alkylgruppe ersetzt wird, wird das Prod. aus  $-M/N$  u. dem Gewicht der ungesätt. C-Atome auf die Hälfte herabgesetzt. Bei der Einführung von zwei Alkylgruppen in den zwei endständigen, ungesätt. C-Atomen ist dieses Prod. halb so groß wie bei den monosubstituierten Verbb. Während  $-M/N$  mit steigender Sättigung des KW-stoffes fällt, nimmt die entwickelte  $H_2$ - u.  $CH_4$ -Menge ab. Die  $-M/N$ -Werte lassen sich annähernd additiv u. konstitutiv berechnen. Eindeutige Angaben über den Mechanismus der Rk. können noch nicht gemacht werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3245—63. Sept. 1931. Minneapolis, Minnesota, Univ. u. Princeton, New Jersey, Univ.) JUZA.

J. Arvid Hedvall, *Über die Reaktionsfähigkeit im festen Zustande und ihre Abhängigkeit von auflockernden Faktoren*. Vortrag über die seit 1911 im Laboratorium des Vf. ausgeführten Unterss. (Ztschr. angew. Chem. 44. 781—88. 26/9. 1931. Göteborg, Chalmers Tekniska Inst.) SKALIKS.

Cyril Stanley Smith, *Röntgenographische Untersuchung der Kupferseite des Kupfer-Silber-Systems*. Es wird gezeigt, daß die von DRIER (vgl. C. 1931. II. 1103) gefundenen Ag-Linien vorgetäuscht sein können durch nicht vollständig ausgefilterte  $Mo K_\beta$ -Strahlung, an Cu gebeugt. Die Ergebnisse von DRIER sind mit einer Reihe neuerer Unterss. nicht zu vereinbaren. (Ind. engin. Chem. 23. 969—70. Aug. 1931. Waterbury, Conn., American Brass Co.) SKALIKS.

Roy W. Drier, *Röntgenographische Untersuchung der Kupferseite des Kupfer-Silber-Systems*. Die Erklärung der „Ag-Linien“ durch  $K\beta$ -Strahlung (vgl. SMITH, vorst. Ref.) kann nur teilweise zutreffen, da v ö l l i g Ag-freie Cu-Proben keine „Ag-Linien“ zeigten. Die von SMITH angeführten Ergebnisse früherer Unterss. sind nicht übereinstimmend, also nicht beweiskräftig. (Ind. engin. Chem. 23. 970. Aug. 1931. Houghton, Mich., Michigan College of Mining and Technology.) SKALIKS.

A. L. W. E. van der Veen, *Verformung von Krystallen*. Allgemeine Betrachtungen. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 209—15. 1930. Haag.) TRÖMEL.

F. Stöber, *Der „krystallisierte Sandstein“*. Zur Aufklärung des Einflusses von eingelagerten Fremdkörpern in einem krystallisierenden Körper auf die Krystallisationskraft desselben wurden Krystallisationsverss. aus dem Schmelzfluß mit chem. reinem  $NaNO_3$  mit reinem Quarzsand als Fremdkörper durchgeführt. Es zeigt sich, daß mit Sand (600 g) gemischtes  $NaNO_3$  (400 g) um 40-mal rascher krystallisiert, als dieselbe Menge reinen  $NaNO_3$ , so daß infolge des Sandzusatzes eine unvergleichlich höhere Krystallisationskraft entwickelt wird. Es ist daher anzunehmen, daß Fremdkörper,

die nicht in den Gitterbau eines Krystalles passen, aus diesen entweder entfernt werden, wenn die Krystallisationskraft dazu ausreicht, oder aber der Krystall muß den Fremdkörper einbetten, wodurch die Krystallisationskraft wesentlich erhöht wird, möglicherweise in so hohem Grade, daß es ihm für eine gewisse Zeit möglich wird, sich während seines Wachstums von weiteren Fremdkörpern frei zu halten, bis dann die Krystallisationskraft, infolge der Bremswrkg. des hinter der Wachstumsfront gelegenen reinen Gitters, wieder erlahmt u. von neuem Fremdkörper eingelagert werden. So kann ein schichtenförmiger durch period. unterbrochene Einlagerungen von Fremdkörpern verursachter Aufbau zustandekommen. Auf derselben Grundlage läßt sich auch der „krystallisierte Sandstein“ von Fontainebleau deuten. (Chemie d. Erde 6. 357—67. 1931. Berlin-Dahlem.) KLEVER.

**F. Stöber**, *Über die Bildung des Diamanten.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Zur Aufklärung der Widersprüche bei der Deutung der Diamantbildung werden Krystallisationsverss. aus dem Schmelzfluß von  $\text{NaNO}_3$  ausgeführt u. der Einfluß des Temp.-Gefälles u. von Fremdkörpern untersucht. Aus der Unters. folgt, daß ein Körper, der in einer Mutterschmelze nur in geringen Mengen enthalten ist, bei der Abkühlung nur dann in sichtbaren Krystallen ausgeschieden wird, wenn seine in der Schmelze zerstreuten Moll. soweit einander genähert werden, daß sie zusammenstoßen u. sich zu Krystallen ordnen können. Diese Annäherung kann durch die Krystallisation der Mutterschmelze erreicht werden, wobei die Mutterschmelze nur dann große u. vollkommen aufgebaute Krystalle bildet, wenn sie unter einem genügend hohen Temp.-Gefälle erstarrt. Dieses Temp.-Gefälle ist in Schmelzen, welche die Wärme gut leiten, sehr schwer, dagegen in schlecht wärmeleitenden Schmelzen sehr leicht zu verwirklichen. Diese Betrachtungen werden auf die Bldg. des Diamanten in der Natur aus silicat. Schmelzen übertragen. (Chemie d. Erde 6. 440—52. 1931. Berlin.) KLEVER.

**R. Mumbrauer**, *Über die Gesetzmäßigkeiten bei der Abscheidung kleinster Substanzmengen unter Mischkrystallbildung.* Vf. untersucht die Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Verteilung kleinster Substanzmengen zwischen fester u. fl. Phase bei Mischkrystallbildung mit makroskop. Ndd. vor sich geht. Bei der langsamen Krystallisation aus übersätt. Lsg. entspricht die Verteilung der mkr. (radioakt.) Komponente zwischen Krystall u. Lsg. formal dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz. Die eingebaute Substanz ist in den Krystallen homogen verteilt. Bei schnellem Ausfall aus übersätt. Lsg. erfolgt der Einbau nach einem logarithm. Verteilungsgesetz, u. zwar derart, daß in Anreicherungssystemen der Betrag der Anreicherung im Krystallinneren größer ist, als in den äußeren Teilen. Bei Abreicherungssystemen liegt die Verteilung umgekehrt. Man beobachtet formal bei schnellem Ausfall aus übersätt. Lsg. dieselbe Gesetzmäßigkeit für die Verteilung, wie beim Eindunsten von gesätt. Lsg. Im Anschluß an die beobachteten Erscheinungen wird ein Erklärungsvers. für den Abscheidungsmechanismus gegeben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 113—34. Sept. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, chem.-radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**Harold E. Buckley**, *Einige Beispiele von Trachtänderungen von Kaliumpermanganatkrystallen.* Nach einer kristallograph. Beschreibung der Kaliumpermanganatkrystalle wird der Einfluß der Beimengung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  auf die Krystalltracht untersucht. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 412—21. Juli 1931. Manchester, Univ., Crystallogr. Dept.) KLEV.

**J. P. Sohier**, *Über die Molekülgröße des krystallisierten Kohlenstofftetrabromids nach der Bestimmung durch die Methode des Verteilungskoeffizienten.* Vf. untersucht die Schmelz- u. Erstarrungskurven der isomorphen Gemische von  $\text{CBr}_4$  u.  $\text{CCl}_4$ . Als F. des  $\text{CBr}_4$  wird eine Temp. von  $92,5^\circ$ , als dessen Umwandlungspunkt  $46,85^\circ$  bestimmt, oberhalb  $48^\circ$  tritt Zers. ein. Die Analyse erfolgt nach der katalyt. Hydrierungsmethode von TER MEULEN u. HESLINGA (C. 1928. II. 83) mit anschließender elektrometr. Best. der gebildeten  $\text{NH}_4$ -Halogenide mit  $\text{AgNO}_3$ . Der Verteilungskoeff. zwischen fl. u. fester Phase bei der Lsg. der Mischkrystalle in wss. 70%ig. Methylalkohol zeigt bis zu einer Zus. mit 20%  $\text{CCl}_4$  befriedigende Konstanz. Durch Vergleich mit Zuckerlsg. wird gezeigt, daß in der Lsg. in  $\text{CCl}_4$  unterhalb des Umwandlungspunktes 2 Moll.  $\text{CBr}_4$  assoziiert sind. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 403—26. Juli 1931. Brüssel, Freie Univ., Physik.-chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**E. Goens und E. Schmid**, *Über die elastische Anisotropie des Eisens.* An Einkristallen, die aus Armcoeisen hergestellt wurden, wird die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls u. des Torsionsmoduls von der kristallograph. Orientierung ermittelt u. in räumlichen Modellen schaubildlich dargestellt. Ferner werden an einem einsinnig

kaltgewalzten Elektrolyteisenblech mit rund 0,26% Gesamtverunreinigungen, das um 96% kaltgewalzt war, die Elastizitätsmoduln in verschiedenen Winkeln zur Walzrichtung bestimmt, wobei sich ein deutliches Minimum des Moduls in einer Richtung unter etwa 40—45% zur Walzrichtung zeigt, während in der Querrichtung ein Maximum des Moduls festgestellt wird, das um 35% größer ist als das Minimum. Vergleich der Vers.-Ergebnisse mit Berechnungen. (Naturwiss. 19. 520—24. 5/6. 1931. Berlin, Phys.-Techn. Reichsanst. u. K. W. I. Metallforschung.) EDENS.

H. Röhl, *Änderung des Elastizitätsmoduls von AuCu-Legierungen bei Überstrukturbildung*. Messungen des spezif. elektr. Widerstandes, der D. u. des Elastizitätsmoduls an Krystallen mit den Achsenorientierungen [4513] u. [322]. Die Best. des Elastizitätsmoduls erfolgt aus Biegeschwingungen mit Hilfe eines als Normaltonskala eingerichteten Tonsenders. Beim Übergang aus dem Zwischenzustand nach DEHLINGER in den tetragonalen Endzustand wurde der Elastizitätsmodul bei beiden Krystallen kleiner. Die Änderung bei verschiedenen Glühbehandlungen wird verfolgt. Während nach den Messungen von G. SACHS u. J. WEERTS (vgl. C. 1931. I. 2432) bei AuCu<sub>3</sub> der Elastizitätsmodul im geordneten Zustand größer ist als im ungeordneten, liegen bei AuCu die Verhältnisse umgekehrt. (Ztschr. Physik 69. 309—12. 12/5. 1931. Marburg a. d. Lahn, Physikal. Inst. d. Univ.) TRÖMEL.

W. Boas und E. Schmid, *Über die Temperaturabhängigkeit der Krystalplastizität. III. Aluminium*. (II. vgl. C. 1931. I. 10.) Die Dehnung von Al-Krystallen wird im Temp.-Gebiet von —185 bis 600° untersucht. Bis 400° bleibt der von TAYLOR u. ELAM (vgl. C. 1925. II. 1922) beschriebene Normalfall der Translation erhalten. Bei Temp. oberhalb 400° zeigen die Krystalle je nach ihrer Orientierung verschiedenes Verh. — Bei Krystallen mit Ausgangsorientierungen aus dem Gebiet zwischen Raumdiagonale, Flächendiagonale u. [112]-Richtung tritt im Anschluß an die Oktaederleitung eine neue Translation nach der Würffläche (mit der Flächendiagonale als Gleitrichtung) auf, die es mit sich bringt, daß die Endlage derart orientierter Krystalle nicht mehr die [112]-Lage, sondern die Raumdiagonale ist. Auch bei Orientierungen aus dem Gebiet zwischen Würfelkante, Flächendiagonale u. [112]-Richtung treten bei den hohen Temp. neue Translationen auf, die eine Abweichung der Endlage von der [112]-Richtung zur Würfelkante hin bedingen. Hier dürfte es sich um Betätigung weiterer Oktaedertranslationssysteme handeln. (Ztschr. Physik 71. 703—14. 26/9. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Metallforschung.) SKALIKS.

J. E. Nyrop, *Die katalytische Wirkung von Oberflächen*. Vf. gibt für den Rk.-Mechanismus an katalyt. Oberflächen folgende Erklärung: Die katalyt. Wrkg. der Oberfläche hängt von der maximalen kinet. Energie der „freien“ Elektronen des Katalysators ab. Ist oder wird die Ionisationsenergie eines Mol. nahe der Oberfläche geringer als die kinet. Energie einiger Oberflächenelektronen, dann erfolgt Ionisation u. das Mol. wird adsorbiert. Adsorbierte Moll. reagieren miteinander wie Moll. in der Gasphase, aber die Aktivierungsenergie wird verringert infolge Ionisation oder Aktivierung durch die Oberflächenelektronen u./oder die Zahl wirksamer Stöße zwischen den Moll. wird erhöht. Die durch Rk. zwischen den adsorbierten Moll. gebildeten neuen Moll. hängen von dem Verhältnis der verschiedenen adsorbierten Moll. zueinander u. von der Ionisationsenergie der neuen Moll. ab, da die Moll. mit der höchsten Ionisationsenergie u./oder dem niedrigsten Mol.-Gew. bevorzugt gebildet werden. Die Bldg. neuer Moll. hängt also auch von koordinierten Stellen verschiedener Aktivität ab. Temp.-Erhöhung vermehrt die Zahl der Stöße zwischen adsorbierten Moll., die Dissoziationen u. chem. Rkk. bewirken, verringert aber den Durchgang durch die Adsorptionszone. Da letzterer durch Druck erhöht wird, sind in gewissen Fällen hohe Drucke nötig, um bei erhöhter Temp. genügende Rk.-Geschwindigkeit zu erreichen, allerdings können dadurch auch die entstehenden Prodd. geändert werden. Die katalyt. Wrkg. ist der zugänglichen Katalysatorfläche proportional. — Vf. erläutert seine Theorie an der NH<sub>3</sub>- u. Methanolsynthese u. der Zers. von A.-Dampf. — Außer bei rein katalyt. Rkk. spielen die Oberflächenkräfte auch bei anderen Prozessen eine Rolle, wobei jedoch keine Ionisation einzutreten braucht. Besondere Fälle liegen vor bei der Anwendung von Aktivatoren (Änderung des Atomabstands?), bei Moll. mit Elektronenaffinität u. bei Enzymen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 752—55. 11/9. 1931. Kopenhagen.) R. K. Mü.

Arthur T. Williamson und Hugh S. Taylor, *Die Zersetzung von Äthyl- und Isopropylalkohol an Oberflächen von Manganverbindungen*. Alkohole werden an akt. Oberflächen zum Teil dehydriert u. zum Teil dehydratisiert. Vf. haben angenommen (C. 1926. I. 2529), daß die Dehydrierung an den positiven Ionen der Oberflächen sich

abspielt u. die Dehydratation an den negativen Ionen. Diese Theorie wird von den Vff. geprüft, indem sie das Verhältnis  $H_2$ : Olefin für die katalyt. Rkk. des Äthyl- u. Isopropylalkohols an Katalysatoren untersuchen, in denen das eine Ion, das Mn, immer das gleiche ist u. das andere Ion variiert wird. Es ist zu erwarten, daß Mn-Oxyd u. Sulfat  $H_2$  u. Olefine in gleichem Verhältnis entwickeln; Phosphat- u. Pyrophosphationen dagegen adsorbieren, entsprechend ihrer größeren Ionenladung, den Alkohol stärker u. werden eine relativ große Menge Olefine entwickeln, da sich an diesen Ionen die Dehydratation abspielt. — Die Zers. wird an den genannten Katalysatoren zwischen 330 u. 420° untersucht. Bei der Auswertung der Verss. müssen Nebenrkk., durch die  $CO$ ,  $CO_2$  u. Paraffine entstehen, berücksichtigt werden. Die Verss. bestätigen die obigen Anschauungen; die Prozente dehydrierter Substanz sind z. B. für A. bei 425° an Mn-Oxyd, Sulfat, Phosphat u. Pyrophosphat: 94, 94, 25, 12. Für Isopropylalkohol stimmen diese Zahlen weniger gut. Die Zers.-Geschwindigkeit des Isopropylalkohols ist unter sonst gleichen Bedingungen größer als bei A. Die Katalysatoren altern bei längerer Benutzung, es geht dann die Dehydratation mehr zurück als die Dehydrierung. Bei Verwendung von MnO als Katalysator wird bei Temp.-Steigerung der Prozentsatz der Olefine in dem entwickelten Gas vergrößert. Die Fähigkeit der untersuchten Katalysatoren, dehydrierend bzw. dehydratisierend zu wirken, geht parallel mit der Fähigkeit,  $H_2$  bzw. W. aktiviert zu adsorbieren. Die scheinbare Aktivierungsenergie ist für die Dehydratation größer als für die Dehydrierung. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3270—75. Sept. 1931. Princeton, New Jersey, Frick Chem. Lab. Univ.) JUZA.

Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. Hrsg. von Max Le Blanc. Unter Mitw. von Friedrich Bergius, Wilhelm Bischof u. a. Bd. 1. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1931. (XI, 417 S.) gr. 8°. M. 28.50; Lw. M. 30.—

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

W. P. Allis und P. M. Morse, *Theorie der Streuung langsamer Elektronen an Atomen*. Zur Erläuterung des RAMSAUER-Effektes wird die Beugung von Elektronenwellen an Atomen mit Hilfe einer Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen, wie sie in der Optik zur Erklärung der Farben kolloidaler Lsgg. benutzt wird, berechnet. Das Atom wird dabei als Kern mit einer Elektronenschale idealisiert. Die Wirkungsquerschnittskurven dieses Modells sind Funktionen zweier Parameter  $\beta$  u.  $r_0$ . Eine Methode zur Berechnung der Parameter wird angegeben. Die theoret. Kurven stimmen mit den experimentellen nach Größe u. Form überein. Auch die Winkelabhängigkeit wird gut wiedergegeben. (Ztschr. Physik 70. 567—82. 22/7. 1931. z. Z. München, Inst. f. theoret. Physik.) KLEVER.

M. de Broglie und L. Leprince-Ringuet, *Über die Zertrümmerung von Aluminium*. Es wird der Nachweis der Zertrümmerung von Al bei Beschießung mit  $Po$ - $\alpha$ -Strahlen geführt. Vff. untersuchen das Geschwindigkeitsspektrum der Protonen, die vom Al in Richtung der einfallenden  $\alpha$ -Strahlen ausgesandt werden. Die Verss. werden mit Al-Folien von etwa 2,5 mm Luftäquivalent durchgeführt. Vff. finden, daß kein kontinuierlicher Untergrund von Protonen vorhanden zu sein scheint. Es läßt sich eine Protonengruppe von 30 cm Reichweite für die  $\alpha$ -Strahlen maximaler Energie erkennen. Die Gruppe längster Reichweite (60 cm) verschiebt sich gegen kleine Reichweiten, wenn man die Energie der  $\alpha$ -Teilchen vermindert. Es erscheint außerdem eine Gruppe von 50 cm Reichweite für die  $\alpha$ -Strahlen größter Energie. Zusammenfassend ergeben die Verss., daß sich die Annahme von H-Strahlengruppen für einen bestimmten Wert der  $\alpha$ -Strahlenenergie nicht bestätigt. Es scheint also hier keine Analogie zu der Emission von Röntgenstrahlen vorzuliegen. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 132—33. 20/7. 1931. Paris.) G. SCHMIDT.

Adelina Deseyve, *Zur Kenntnis der durch  $\alpha$ -Strahlen in Leichtelementen ausgelösten sekundären Korpuskularstrahlung*. Es werden die Ergebnisse nach der Scintillationsmethode an den fünf aufeinanderfolgenden Elementen Mg bis S mitgeteilt, die nach der Rückwärtsmethode bei Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen aus Po erhalten wurden. Bei allen 5 Elementen Mg, Al, Si, P u. S wurde bei minimaler Sekundärabsorption eine Anzahl sekundärer Teilchen nachgewiesen, die sich weder mit reflektierten  $\alpha$ -, noch mit  $\beta$ -Strahlen erklären lassen. Diese Teilchen sind aller Wahrscheinlichkeit nach in den Elementen ausgelöste H-Strahlen. Außerhalb der Reichweite der reflektierten  $\alpha$ -Strahlen wurden bei Mg, Al, Si u. P noch Teilchen gezählt, die ebenfalls mit H-Strahlen zu identifizieren sind. Nur beim Mg ist der Effekt im Verhältnis zur Ver-

seuchung so klein, daß er unsicher wird. Hieraus ergibt sich als neues Ergebnis die Zertümmernng von Si u. P mit  $\alpha$ -Strahlen aus Po. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **139**. 521—34. 1930. Wien, Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 277.) KLEVER.

**F. Stöber**, *Der radioaktive Zerfall*. Es wird versucht, die radioakt. Vorgänge durch die Hypothese zu deuten, daß die radioakt. Körper durch eine von außen kommende Kraft, d. h. eine Ätherstrahlung, deren Energie sie absorbieren u. vielleicht transformieren, gespalten werden. Die Ätherstrahlung besteht, nach Art der Kathodenstrahlung, aus geradlinig fortschießenden, besonderen Energieteilchen. Es werden Verss. vorgeschlagen, um diese Hypothese zu prüfen. Ferner werden Betrachtungen über die „kosm. Kräfte“, d. h. die Schwerkraft, die Krystallisationskraft u. die atomspaltende Kraft angestellt. (Chemie d. Erde **6**. 368—75. 1931. Berlin-Dahlem.) KLEVER.

**H. Casimir**, *Innerer und äußerer Photoeffekt*. Vortrag. Umwandlung der Anregungsenergie des Kernes im Innern des Atoms nach dem radioakt. Zerfall. Der Umwandlungsprozeß wird in 2 Teile aufgeteilt: 1. innerer Photoeffekt u. 2. innerer AUGER-Effekt. Die Messungen des Umwandlungsprozesses werden wie folgt durchgeführt: Zuerst wird die Zahl der sekundären  $\beta$ -Elektronen bestimmt. Die Zahl der  $\gamma$ -Quanten kann nur angegeben werden, wenn die Anzahl der aus Pt ausgelösten Photoelektronen gemessen wird. Die vorläufigen Rechnungen des Vfs. haben ergeben, daß der Photoeffekt proportional der Wellenlänge  $\lambda$  der auftretenden Strahlung u. für leichte Elemente = konst.  $\lambda Z^5$ , wo  $Z$  die Kernladungszahl bedeutet, ist. (Physikal. Ztschr. **32**. 665—67. 1/9. 1931. Leyden.) G. SCHMIDT.

**Josef Priebsch**, *Zur Verteilung radioaktiver Stoffe in der freien Luft*. Auf Grund der Gesetze der ungeordneten Bewegung in freier Luft sowie unter der Annahme eines mit der Höhe zunehmenden Austausches wurde von W. SCHMIDT (C. **1918**. II. 6) die Höhenverteilung der vom Boden ausgehenden Emanationen u. deren Zerfallsprodd. berechnet. Diese Berechnungen wurden vom Vf. erneut durchgeführt, u. es ergab sich für die Substanzen RaEm, ThEm u. ThB eine wesentlich geringere Abnahme mit zunehmender Höhe über dem Erdboden. Ferner wurde die Höhenverteilung unter der Annahme einer anderen Art der Zunahme des Austausches mit der Höhe berechnet. Bei Konstanz des Austausches, sowie für die betrachteten verschiedenen Arten der Zunahme des Austausches mit der Höhe wird unter der Voraussetzung einer bestimmten Größe des Austausches in 100 m Höhe die Verteilung der RaEm für die verschiedenen Höhen in willkürlichen Einheiten angegeben. (Physikal. Ztschr. **32**. 622—29. 15/8. 1931. Graz.) G. SCHMIDT.

**Otto Werner**, *Über die Natur der sogenannten Radiokolloide*. Vf. zeigt, daß das Auftreten der nach der CHAMIEÉschen Methode photograph. nachweisbaren Gruppenbilder nicht für alle Radioelemente generell ist, sondern vom chem. Typus des betreffenden Radioelementes abhängt. Als wesentlich erscheint hierbei die Möglichkeit zur Bldg. swl. Verb., z. B. durch Hydrolyse. Die Erscheinung wird zunächst qualitativ mit Hilfe der photograph. Methode untersucht. ThB u. ThC treten in koll. Form auf im Gegensatz zum ThX, bei dem eine Gruppenbildg. nicht zu beobachten ist. Vf. versucht mit Hilfe der Zentrifugiermethode einen näheren Einblick in den Mechanismus der Kolloidbildg. bei dem System ThB-ThC in wss. Lsg. zu gewinnen. Für die Bldg. der Radiokoll. ergibt sich von ausschlaggebender Bedeutung die Anwesenheit von Adsorptionszentren, die durch die unvermeidbaren zufälligen Verunreinigungen der Lsgg. gebildet werden. Es gelingt durch Reinigung des zur Herst. der Lsgg. verwendeten W. die Menge der mit Hilfe der Zentrifugiermethode nachweisbaren Verunreinigungen zu vermindern. Ferner wird auf die Bedeutung der Ladung der Trägersubstanzen für die Entstehung der Radiokoll. hingewiesen. Es zeigt sich, daß ThB u. ThC in wss. Lsg. entgegengesetzt geladene Ionen in Lsg. schicken, u. zwar verhält sich hierbei ThB als Kation, ThC im wesentlichen als Anion. In verd. Elektrolytlsgg. ist der Einfluß der Ladung von Adsorbens u. Adsorptiv vorherrschend. Der Einfluß der Schwerlöslichkeit des Adsorptivs macht sich erst in den konz. Elektrolytlsgg. geltend. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **156**. 89—112. Sept. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, chem.-radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**Otto Erbacher**, *Ein neuartiges electrochemisches Verfahren der Radiochemie*. Vf. gibt ein einfaches Verf. an, das die elektrochem. Abscheidung von Po u. der radioakt. Isotope von Bi (RaE u. ThC) auf wasserstoffbeladenem Pt gestattet. Die für dieses Verf. benutzte Apparatur wird beschrieben. In bezug auf Reinheit der erhaltenen Präparate u. Vollständigkeit der Abscheidung ist dieses Verf. den bekannten elektro-



chem. Abscheidungen auf Ag bzw. Ni gleichwertig, u. bietet außerdem den großen Vorteil, durch einfaches Ablösen mit Säure reine, von inakt. Salzen freie Lsgg. der genannten Radioelemente zu gewinnen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 142—49. Sept. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, chem.-radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**Otto Erbacher**, *Über undefinierte Potentiale Metall/Lösung und ihre Auswertung zur elektrochemischen Abscheidung von Radioelementen*. Vf. bestimmt die undefinierten Potentiale einiger Metalle (Pt, Ag, Bi, Ni, Pb) gegen 0,1-n. HCl bei 20 u. 79°. Die Bedingungen sind dabei entsprechend wie bei den elektrochem. Abscheidungen von Po auf Ag u. von RaE auf Ni. Die gefundenen Potentiale Metall gegen Lsg. werden mit den Abscheidungspotentialen der gel. Radioelemente bei 20° verglichen. Vf. zeigt außerdem, daß das Versagen der elektrochem. Abscheidung der radioakt. Isotope von Bi (RaE u. ThC) auf Ni bei 20° durch die dabei bestehenden Potentialverhältnisse begründet ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 135—41. Sept. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, chem.-radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**Jenő Barnóthy und Magdalene Forró**, *Das Wesen der Ultrastrahlung*. Es wird der Einfluß des erdmagnet. Feldes auf die Ultrastrahlung mittels zwei GEIGERscher Zählröhren untersucht u. die Intensitätsverteilung senkrecht zum magnet. Meridian von 50° (Westen) bis 140° (Osten) bestimmt. Es wird ein Maximum der Intensität bei 90° u. bei 120° gefunden. (Ztschr. Physik 71. 778—91. 26/9. 1931. Budapest, Univ., Inst. für Experimentalphysik.) KLEVER.

**Worth H. Rodebush**, *Molekularstrahlen*. Übersicht über die Molekularstrahlenliteratur. Unter den am Schluß aufgezählten Anwendungsmöglichkeiten für Molekularstrahlen befinden sich die Best. chem. Gleichgewichtskonstanten u. das Studium des Mechanismus chem. Gasrkk. (Rev. modern Physics 3. 392—411. Juli 1931. Illinois, Univ., Chem. Dep.) SCHNURMANN.

**G. A. Lindsay**, *Über die Feinstruktur in der K-Absorptionskante von Kalium*. Messungen über die K-Absorption von K bei Reflexion an Kristallen von KCl, KBr u. KJ. — Die Energieunterschiede zwischen den Maxima u. Minima der Feinstruktur u. der Hauptkante sind annähernd umgekehrt proportional dem Quadrat der Gitterkonstante. Dies ist in Übereinstimmung mit der von KRONIG (C. 1931. II. 1248) gegebenen Theorie, nach der die Lage der Feinstruktur in erster Linie durch die geometr. Anordnung der Gitterbestandteile bedingt wird. (Ztschr. Physik 71. 735—38. 26/9. 1931. Groningen, Naturkundig Lab. d. Rijks-Univ.) SKALIKS.

**Ernst Lindberg**, *Die M- und N-Serien. Eine röntgenspektroskopische Studie*. Photograph. Aufnahmen nach der Drehkristallmethode in Vakuum- bzw. Hochvakuum-spektrographen. Gips u. Glimmer als Kristalle. — Die M-Emissionsspektren folgender Elemente wurden untersucht: U, Th, Bi, Pb, Tl, Au, Pt, Ir, Os, Re, W, Ta, Hf. In den meisten Fällen wurden annähernd 20 Linien — Diagramm- u. Nichtdiagrammlinien — gemessen. Für die Dubletts der Diagrammlinien wurde die Abschirmungskonstante nach der SOMMERFELD-Formel berechnet. Die Messungen bestätigen die angenäherte Konstanz der Wellenlängendifferenz eines Dubletts bei verschiedenen Elementen. — Von den seltenen Erden Cp, Yb, Er, Ho, Dy, Th, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce wurden die Linien  $M_{III}N_V$ ,  $M_{IV}N_{VI}$ ,  $M_VN_{VII}$  u.  $M_VN_{III}$ , ferner einige Nichtdiagrammlinien gemessen. Die  $M_{III}N_V$ -Linie wurde bestimmt für La u. Ba, die  $M_VN_{III}$ -Linie für Sm, Nd, Pr, Ce u. Ba; in diesem Falle diente Palmitinsäure als Analysenkristall. — M-Absorptionsspektren. Für U, Th, Bi, Pb, Tl, Hg, Au, Pt u. W wurden die Absorptionsgrenzen  $M_V$ ,  $M_{IV}$  u.  $M_{III}$  bestimmt u. die systemat. Abweichungen von den berechneten Werten untersucht. Ferner wurde für Yb die der  $\alpha_{III}$ -Emissionslinie entsprechende M-Absorptionslinie bestimmt u. für Er die  $\alpha_{III}$  u.  $\alpha_{IV}$  entsprechenden M-Absorptionslinien. Strahlungsprozesse, bei denen unvollständige Elektronenniveaus beteiligt sind, sind also reversibel, u. Absorptionsmessungen können dazu dienen, festzustellen, ob ein Niveau vollständig ist oder nicht. — Bei U u. Th wurde nach N-Emissionslinien gesucht. Es konnten keine der vorausberechneten bzw. von anderen Forschern beobachteten Linien mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis [4] 7. Nr. 7. 7—74. 1931. Uppsala, Physikal. Inst.) SKALIKS.

**Wilhelm Schütz**, *Über den Zusammenhang von Linienabsorption und Helligkeit einer Spektrallinie*. Bedeutet  $i$  die Helligkeit einer Spektrallinie bei einer bestimmten Schichtdicke des leuchtenden Dampfes u.  $i'$  die entsprechende Helligkeit bei doppelter Schicht, so kann man aus dem Verhältnis  $i'/i = k$  die Linienabsorption bestimmen. Mißt man  $k$  in Abhängigkeit von der Intensität der Linie, so erhält man Kurven, die bei einer

bestimmten Linienintensität ein Minimum (Maximum der Linienabsorption) aufweisen. Das Minimum konnte von der bisherigen Theorie nicht erklärt werden. Unter Voraussetzung, daß der Absorptionskoeffizient nicht nur durch Dispersionsverteilung, sondern auch durch Dopplereffekt bestimmt ist, konnte Vf. theoret. Kurven erhalten, die den experimentellen insofern entsprechen, als ein Minimum in der richtigen Lage auftritt. Die Form der Kurve hängt im übrigen vom Verhältnis der Dämpfungsbreite zur Dopplerbreite ab. (Ztschr. Physik 71. 301—05. 29/8. 1931. München, Phys. Inst. d. Univ.)

BORIS ROSEN.

**Ettore Majorana**, *Theorie der unvollständigen P'-Triplets*. Im Ca-Spektrum sind 5 Gruppen mit je 6 Linien bekannt, die Kombinationen des Terms  $1s^2 2p^3 P_{012}$  sind, mit einer Triplettfolge  $^3P_{012}'$ . Die Grenze dieser Serie entspricht Ca<sup>+</sup> mit dem äußeren Elektron in der 3d-Bahn statt in 1s. Die P'-Triplets des Ca haben darum die Elektronenanordnung  $3d n d^3 P_{012}$  ( $n = 3, 4, 5, \dots$ ). Obwohl einige Terme oberhalb des Ionisationspotentials liegen, sind sie stabil. Der Symmetrie eig. dieser Terme wegen sind Übergänge zum kontinuierlichen Spektrum verboten. Bei Zn, Cd, Hg sind P'-Triplets oberhalb des Ionisierungspotentials bekannt, die ebenfalls stabil sein sollten, bei denen jedoch nur die Komponenten  $P_1'$  u.  $P_0'$  beobachtet wurden. Vf. zeigt, daß die Wechselwrgk. zwischen innerem u. Bahnmoment jedes der beiden Elektronen eine Wechselwrgk. des Terms  $(2p)^2 1D_2$  u. derjenigen Komponente von  $(2p)^2 3P_{012}$  bewirkt, die dieselbe innere Quantenzahl ( $j = 2$ ) hat. Dadurch wird bei geeigneten Symmetrieverhältnissen ein strahlungsloser Übergang vom Triplet zum Singulett erzeugt. (Nuovo Cimento 8. 107—13. März 1931.)

SCHNURMANN.

**James H. Bartlett jr.**, *Isotopenverschiebung in der Hyperfeinstruktur*. Die Verschiebung der Spektrallinien  $^3S_1 - ^1P_1$  im Tl II ist ungefähr gleich groß sowohl für die Aufspaltung infolge des Kernspins  $i = 1/2$  als auch für die beiden Isotopen Tl<sup>203</sup> u. Tl<sup>205</sup>. Dieser Isotopeneffekt wird dadurch hervorgerufen, daß die Kernladung im unteren u. oberen Term der Linie einen verschiedenen Einfluß ausübt. Die wellenmechan. Berechnung für ein s- u. ein p-Elektron ergibt, daß die gefundene Aufspaltung bei Annahme von COULOMBSchem Feld um den Kern durch eine Radien-Verschiedenheit beider Kerne erklärt werden kann: Für Tl<sup>203</sup>:  $r = 10^{-12}$  cm u. für Tl<sup>205</sup>:  $r = 9 \cdot 10^{-13}$  cm. Es können auch die verschiedenartigen Abweichungen vom COULOMBSchen Feld in der Kernnähe die wechselnden Termdifferenzen dieser Größe verursachen. (Nature 128. 408—09. 5/9. 1931. Cambridge, Cavendish Lab.)

BEUTLER.

**R. Gebauer und H. Rausch v. Traubenberg**, *Über die Abhängigkeit der Intensität und Linienstärke der Starkeffektkomponenten von H<sub>γ</sub> von der Feldstärke*. (Vgl. C. 1930. II. 694.) Die Existenzgrenze der Aufspaltungskomponente π 18 rot von H<sub>γ</sub> wird durch photometr. Messung des Intensitätsverhältnisses  $I \pi 18 \text{ rot} / I \pi 18 \text{ violett}$  bei veränderlicher Feldstärke bestimmt. Die Bezugnahme auf π 18 violett wird dadurch ermöglicht, daß ihre Existenzgrenze um etwa 300 000 V/cm diejenige der roten Komponente übersteigt. Das Feld war ⊥ zum H-Kanalstrahl, der Abstand der Nifeldelektroden voneinander betrug einige Zehntel mm, die Spannung variierte zwischen 6 u. 24 kV. In Übereinstimmung mit der Theorie ist die Existenzgrenze (durch Extrapolation der Meßergebnisse für Felder von 130—630 V/cm) zu etwa 720 000 V/cm bestimmt worden. Während die Halbwertbreiten der Komponente π 18 violett vom Felde ziemlich unabhängig ist, scheint diejenige der roten Komponente mit dem Felde zuzunehmen. Die Lage der Komponente π 18 rot ist bis nahe an die Existenzgrenze (bis 630 000 V/cm) bestimmt worden. Sie steht in Übereinstimmung mit der SCHRÖDINGERSchen Theorie. Eine kleine Abweichung weist darauf hin, daß auch ein Glied 4. Ordnung berücksichtigt werden muß. (Ztschr. Physik 71. 291—98. 29/8. 1931. Prag, Phys. Inst. d. Dtsch. Univ.)

BORIS ROSEN.

**S. Frisch**, *Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren einiger Elemente*. (Vgl. C. 1931. II. 961.) Als Lichtquelle diente wieder ein Entladungsrohr mit SCHÜLLESScher Hohlkathode. Aufnahmen in 4. Ordnung eines 6,5 Gitters. Es wird an neu untersuchten Elementen gezeigt, daß bei gerader Atomnummer u. geradem At.-Gew. stets  $I = 0$  ist, in Bestätigung einer früher gegebenen Regel (bis jetzt bekannt für: He, C, O, S, Ca, Ba, Sr, Cd, Hg, Pb, Mo, Fe für die betreffenden Isotopen). *Sr II*: Die Linien  $5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}^{\prime}$ ,  $^{\prime}/_2$  (4215,5 u. 4077,7 Å) sind einfach, halbe Breite  $d\lambda = 0,03$  Å. Dem häufigeren Sr<sup>88</sup> wird der Kernspin  $I = 0$  zugeschrieben. *Ag I*:  $5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}^{\prime}$ ,  $^{\prime}/_2$  (3382,9 u. 3280,7 Å) sind einfach. *Ag<sup>107</sup>* u. *Ag<sup>109</sup>* haben also  $I = 0$ . *Cu I*:  $4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}^{\prime}$ ,  $^{\prime}/_2$  (3273,9 u. 3247,5 Å) zeigen Aufspaltungen von  $\Delta\lambda = 0,041$  bzw.  $= 0,037$  Å ( $\Delta\nu = 0,381$  bzw.  $= 0,352$  cm<sup>-1</sup> mit schwächerer kurzwelliger Komponente).

*Au I*:  $6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$  (2675,9 Å) ist einfach;  $I = 0$ . (Ztschr. Physik 71. 89—92. 4/8. 1931. Groningen, Natuurk. Lab. d. Rijks-Univ.) BEUTLER.

**J. S. Badami** und **K. R. Rao**, *Die Struktur des Spektrums Se III*. (Vgl. C. 1930. I. 637. II. 3115.) Im Spektrum des  $Se^{++}$  werden Kombinationen zwischen den tiefsten Termen  $4s^2 4p^2 {}^3P$  u.  ${}^1D$  mit  $4s^2 4p 5s {}^3P$  u.  ${}^1P$  durch Vergleich mit den Spektren des Ge I u. As II identifiziert. Ungefähr 200 Linien werden in ein Termschema geordnet. Die Termdifferenzen sind in der Konfiguration  $4s^2 4p^2$ :  ${}^3P_0 - {}^3P_1 = 1740 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_1 - {}^3P_2 = 2196$ ,  ${}^3P_2 - {}^1D_2 = 9095 \text{ cm}^{-1}$ ; die für  $4s^2 4p 5s$ :  ${}^3P_0 - {}^3P_1 = 504$ ,  ${}^3P_1 - {}^3P_2 = 3610$ ,  ${}^3P_2 - {}^1P_0 = 1265 \text{ cm}^{-1}$ . Die Linie 790,80 Å führt von  $4s^2 4p^2 {}^3P_2 - 4s 4p 5s {}^3P_2$  ( $= 126 454 \text{ cm}^{-1}$ ). (Nature 128. 496. 19/9. 1931. Berlin, Physikal.-techn. Reichsanstalt.) BEUTLER.

**K. G. Emelus** und **Olive Hall**, *Das Spektrum der Kathodenschicht der Glimmentladung in Stickstoff und anderen Gasen*. Das Leuchten der Kathodenschicht in einem Entladungsrohr mit zylinderförmiger Anode aus Ni, die eine spiralförmige, aus einigen Windungen Ni-Draht bestehende Kathode umgibt, wird spektroskop. untersucht. Der Druck betrug 1 mm, Stromstärke 1 mA u. Spannung 400 V. Das Spektrum besteht hauptsächlich aus Bogenlinien, auch die ersten positiven Banden sind intensiv. Die Atomkonz. wird zu etwa 5% abgeschätzt. Daraus u. aus dem Fehlen der Bogenlinien im negativen Glimmlicht u. in der positiven Säule wird gefolgert, daß das Auftreten von Bogenlinien in der Kathodenschicht nicht durch direkten Elektronenstoß auf Atome oder Moleküle verursacht werden kann. Es wird vermutet, daß die für das Leuchten verantwortlichen angeregten neutralen Atome durch Neutralisation der einfach geladenen Atomionen entstanden sind, u. daß diese ihrerseits durch einen Umladungsprozeß  $N_2^+ + N = N_2 + N^+$  erzeugt werden. Die primär durch Elektronenstoß gebildeten Ionen erleiden im Dunkelraum eine große Zahl von Zusammenstößen, so daß die Wahrscheinlichkeit einer solchen Umladung genügend groß ist. Die Frage, ob die Neutralisation an der Kathodenoberfläche selbst oder im Gasraum erfolgt, wird diskutiert. Für die erste Möglichkeit sprechen die früheren Verss. des Vf. (vgl. C. 1930. I. 946), für die zweite die Tatsache, daß die durch Neutralisation entstandenen angeregten Atome die ganze Dicke der Kathodenschicht durchzulaufen in stande sein sollen, ehe sie ausstrahlen, dies würde im allgemeinen eine allzu große Lebensdauer erfordern. Es wird gezeigt, daß in einigen Fällen bei Glimmentladung in Gasgemischen das Spektrum der Kathodenschicht hauptsächlich aus den Bogenlinien derjenigen Atome besteht, die eine niedrigere Ionisierungsspannung haben, u. zwar auch dann, wenn diese Atome in sehr geringer Konz. vorhanden sind. Dies wird ebenfalls durch Umladungserscheinungen nach dem obigen Schema gedeutet. (Proceed. Roy. Irish Acad. Serie A. 40. 1—10. Juni 1931. Belfast, Univ. Dep. of Phys.) BORIS ROSEN.

**P. I. Lukirsky** und **S. W. Ptizyn**, *Über die Absorption des metastabilen und ionisierten Stickstoffs durch Magnesium*. Die Absorption von N in einem, durch Verdampfen im Vakuum hergestellten Mg-Spiegel wurde untersucht, indem der  $N_2$ -Druck im Unters.-Gefäß als Funktion der Zeit u. der Verdampfungsgeschwindigkeit gemessen wurde. Ist der Mg-Spiegel vor dem Einlassen von  $N_2$  hergestellt, so wird sehr wenig absorbiert; bedeutet mehr wird absorbiert während des Verdampfens, wobei die absorbierte Menge mit der Verdampfungsgeschwindigkeit stark ansteigt. Die absorbierte Gasmenge kann durch Auspumpen zum größten Teil relativ leicht entfernt werden. Befindet sich im Unters.-Gefäß eine Glühkathode u. werden Elektronen zunächst beschleunigt, u. dann abgebremst, so daß nur die im Gasraum gebildeten Ionen den Mg-Spiegel erreichen können, so wird die absorbierte Menge um das Vielfache vergrößert. Die Menge des absorbierten Stickstoffs ist dem Ionenstrom proportional. Die Bindung an Mg ist in diesem Falle wesentlich stärker, auch bei Temp.-Erhöhung auf  $100^\circ$  läßt sich bei fehlendem äußeren Druck der Stickstoff aus der Mg-Schicht nicht durch Auspumpen entfernen. Es wird vermutet, daß es sich hierbei um eine chem. Bindung handelt; die Bldg. von  $Mg_3O_2$  wurde chem. nachgewiesen. Die starke Absorption beginnt bereits bei Elektronengeschwindigkeit von 8 Volt; dies wird auf die Wrkg. der bei dieser Spannung entstehenden metastabilen  $N_2$ -Moll. zurückgeführt. Die metastabilen Moll. lösen beim Auftreten auf die Mg-Schicht Elektronen aus u. können somit elektrometr. nachgewiesen werden. (Ztschr. Physik 71. 339—49. 29/8. 1931. Leningrad, Lab. d. „Swetlana“-Werke.) BORIS ROSEN.

**Nils Ryde**, *Über den Einfluß elektrischer Felder auf die Linien des ultravioletten Neonspektrums (Ne I und Ne II)*. In einer LO SURDO-Röhre aus Quarz wird der STARK-Effekt an ultravioletten Ne-Linien untersucht; Betrieb bei 20 000 V u. 1—4 Milli-

amp.; Aufnahme in 2—12 Stdn. im 3 Prismen-Quarzspektrographen, Polarisationsanalyse mit ROCHON-Prisma. Ne I-Linien zeigen kleinen Effekt, erst bei Hauptquantenzahlen  $n > 4$ . Viele Ne II-Linien sind im elektr. Feld nach langen Wellen zu verschoben, besonders die Gruppen zwischen 3180—2890 Å u. 2645—2550 Å. An der kurzwelligen Seite dieser Linien zeigen sich vom Felde unbeeinflusste oder nach kurzen Wellen zu verschobene Komponenten. Die Hauptlinien werden als  $F \rightarrow D$ -Übergänge gedeutet, auch einige als  $G \rightarrow F$ -Übergänge u. so einige neue Terme des Ne II-Schemas gewonnen. (Ztschr. Physik 71. 124—36. 4/8. 1931. Lund, Fysiska Inst.)

BEUTLER.

**P. N. Ghosh und G. N. Ball**, *Die ultravioletten Banden des Phosphoroxys.* Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen mit einer durchbohrten Kohle, die  $P_2O_5$  enthielt. Die Banden zwischen 2760 u. 2280 Å sind mit einem Hilger E I-Spektrographen gemessen worden. Sie werden dem PO zugeschrieben u. in ein System eingeordnet. Jede Bande besteht aus 4 Köpfen, die den  $P$ - u.  $Q$ -Zweigen der beiden Komponenten einer Dublettbande zugeordnet werden. Die Konstanten sind:  $\nu_e = 40264,7$  bzw.  $40488,5$ ,  $\omega'_e = 1391,0$ ,  $x'_e \omega'_e = 7,65$ ,  $\omega''_e = 1230,64$ ,  $x''_e \omega''_e = 6,52 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden entsprechen wahrscheinlich dem Übergang  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$  (analog dem  $\gamma$ -System des NO). Die Feinstrukturanalyse wird angekündigt. (Ztschr. Physik 71. 362—70. 29/8. 1931. Calcutta, Applied Phys. Labor. Univ. College of Science and Technology.)

BORIS ROSEN.

**A. Jabłoński und Peter Pringsheim**, *Über die D-Linienemission durch Na-Dampf bei Einstrahlung von gelbem Licht.* Glaskugeln von ca. 7 cm Durchmesser werden mit sorgfältig vorgereinigtem Na beschickt u. nach gründlicher Evakuierung von der Pumpe abgeschmolzen oder in Verbindung mit dieser verwendet; teilweise wird  $N_2$  von 1—25 mm Druck zugesetzt. Die Na-Kugeln werden mit einem Lichtstrahl beleuchtet u. senkrecht zu diesem beobachtet. 1. Weißes Licht erregt im Na-Dampf von 300° Sättigungsdruck ( $10^{-2}$  mm) die  $D$ -Linien längs des Lichtstrahls; wirksam ist der den  $D$ -Linien benachbarte Spektralbereich, denn diese selbst werden im ersten Millimeter der Dampfschicht völlig absorbiert; die  $D$ -Fluoreszenz wird durch  $N_2$  von 1,8 mm Druck zur Hälfte ausgelöscht, ebenso wie die Na-Resonanzstrahlung. Die  $D_1$ -Linie ist ganz unpolarisiert, die  $D_2$ -Linie zu 19% polarisiert (mit Glasplattensatz u. SAVARTScher Platte gemessen). Das Intensitätsverhältnis  $D_2 : D_1$  wird photograph. zu 1,7 gefunden. 2. Als Lichtquelle wird eine Na-Entladungslampe (OSRAM) verwendet, deren Unters. mittels LUMMER-Platte sehr intensive, etwas selbstumgekehrte  $D$ -Linien zeigt. In Na-Dampf ergibt dieses Licht bei 120° ( $10^{-6}$  mm Na-Druck) deutliche Resonanzfluoreszenz (10% polarisiert), die bei wachsender Temp. schnell depolarisiert wird u. in Oberflächenresonanz übergeht (200°). Bei Temp.-Steigerung tritt wieder Strahlfluoreszenz auf, die bei 250° zu 30%, bei 300° zu 12% polarisiert ist. — Deutung: Die  $D$ -Fluoreszenz in dichtem Na-Dampf wird lose gebundenen  $Na_2$ -Moll. zugeschrieben, die dicht neben den  $D$ -Linien absorbieren. Eine RAYLEIGHsche Streuung seitens der Na-Atome kann wegen der auslöschenden Wrkg. des  $N_2$  nicht vorliegen, Atomanregung nicht wegen der Polarisation u. geringen Reabsorbierbarkeit. (Ztschr. Physik 70. 593—602. 22/7. 1931. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

**A. C. S. van Heel und G. H. Visser**, *Zur optischen Dissoziation des Rubidiumjodids.* Es wird in ein auf ca. 700° geheiztes dünnwandiges Quarzgefäß mit RbJ das Licht eines kondensierten Funkens (Al, Zn, Fe) mittels Monochromators so abgebildet, daß die Lichtstreifen der Spektrallinien (2600—2000 Å) nebeneinander das Gefäß durchstrahlen. Senkrecht hierzu wird mit Kamera (teilweise unter Abbildung auf den Spalt eines lichtstarken Spektrographen) untersucht, welche der Spektrallinien die Fluoreszenz der Rb-Linien bewirken. Diese entstehen durch opt. Dissoziation des RbJ in angeregte Rb- u. n. J-Atome. Die violetten Rb-Linien erscheinen als Fluoreszenz noch bei der Zn-Linie 2064 Å, aber nicht bei 2100 Å, woraus die Dissoziationswärme des RbJ zu 69 kcal (in n. Atome) folgt; die roten Rb-Linien erscheinen bei  $< 2650$  Å, daraus folgt  $D \sim 71$  kcal. Eine thermochem. Berechnung ergibt 73,2 (bzw. 79,8) kcal. — Der Spektラルapp. hat ein Flüssigkeitsprisma mit zimtsaurem Äthyl als Füllung, der Monochromator ein solches mit W.-Füllung. (Ztschr. Physik 70. 605—13. 22/7. 1931. Delft, Techn. Hooges., Lab. v. Techn. Physica.)

BEUTLER.

**J. B. Green und John Wulff**, *Hyperfeinstruktur des Thallium II.* Im 6 m Gitter wird die Hyperfeinstruktur des Tl II in Magnetfeldern von 15 000—43 350 Gauß untersucht. Die Analyse der ZEEMAN-Aufspaltungen ergibt unvollständigen PASCHEN-BACK-Effekt. Die Linie 3092 Å ( $6s\ 6p\ {}^1P_1 - 6s\ 7s\ {}^1S_0$ ) zeigt feldfrei ein Dublett

mit  $0,092 \pm 0,002 \text{ \AA}$  Aufspaltung ( $\Delta \nu = 0,96 \pm 0,02 \text{ cm}$ ), die Teilniveaus von  $^1P_1$  liegen verkehrt. (Nature 128. 409. 5/9. 1931. Tübingen, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**H. Schüler und J. E. Keyston**, *Hyperfeinstruktur des Thallium II.* (Vgl. C. 1931. II. 1977.) Es wird darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse von MCLENNAN u. CRAWFORD (vgl. auch C. 1931. I. 422) deswegen von jenen der Vff. abweichen, weil ihre Apparatur über das 10-fache Auflösungsvermögen verfügt. In Berücksichtigung dieser Verschiedenheit zeigen die Ergebnisse Übereinstimmung. (Nature 128. 409—10. 5/9. 1931. Potsdam, Astrophys. Observ., EINSTEIN-Inst.) BEUTLER.

**Erik Ekefors**, *Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 \AA*. Die Apparatur für die Aufnahme von Funkspektren im Gebiet von 50 bis 1000 \AA wird ausführlich beschrieben, frühere Literatur vollständig angegeben. — Es wird ein „leicht“ geritztes Glasgitter mit 1183 Strichen pro mm,  $76 \times 64 \text{ mm}$  geritzter Fläche vom Krümmungsradius 1001,3 mm in  $5,6^\circ$  Inzidenz verwendet. Die Aufstellung u. Justierung werden beschrieben. Der Spalt hat Backen von  $10 \mu$  Dicke (Stahl), ist 5 mm lang u. 6 bis  $1 \mu$  weit, um auch bei kurzen Wellen scharfe Linien zu geben. Die Kamera ist gekrümmt, wird mit SCHUMANN-Platten beschiekt. Das Ganze wird in einem Stahlzylinder von 23 l Inhalt, der übergeschoben werden kann (Gummidichtung), mittels Öl- u. Molekularpumpe evakuiert. Der Funken läuft in einer angebauten Kammer, 8 cm vor dem Spalt, wird zwischen Al-Elektroden betrieben, deren untere in einer Bohrung die zu untersuchende Substanz trägt. Spannung: ca. 70 000 V; im Stromkreis Gleichrichterröhre, variable Kapazität (bis  $0,45 \mu F$ ) u. Selbstinduktion (bis 0,04 Millihenry). Exposition: ca. 20 Min., alle 5 Sek. ein Funken. — Die Breite der Spektrallinien in Abhängigkeit von der Spaltbreite, der Astigmatismus der Aufstellung u. das Auflösungsvermögen werden ausführlich behandelt. Das Beobachtungsmaterial wird mit Komparator vermessen, gegen Standardlinien mit einer einfachen Interpolationsmethode berechnet. — Die Einordnung der Linien auf die verschiedenen Ionisationsstufen geschieht durch Variation der Selbstinduktion: mit deren Erhöhung treten die höheren Ionisierungen zurück. Zwischen 1033,8 u. 155,9 \AA werden für das K ca. 300, zwischen 1035,4 u. 135,6 \AA für das Ca ca. 400 Linien nach Wellenlänge (auf 0,001 \AA), Schwingungszahl, Intensität u. Ionisierungsstufe angegeben. Einordnung in Termschemata erfolgt nicht. Einige Angaben früherer Autoren werden verbessert. (Ztschr. Physik 71. 53—88. 4/8. 1931. Uppsala, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**Wali Mohammad und Prem Nath Sharma**, *Feinstruktur der Spektrallinien des Zinkbogens im Vakuum und die Energietermine des Zinks.* (Vgl. C. 1931. I. 1067.) Die Apparatur wird etwas umgebaut, damit störende Bandenlinien verschwinden. So wurden die früheren Ergebnisse etwas geändert. Die als einfach angegebene Linie 3282,42 \AA besitzt einen Satelliten in halber Intensität bei  $-0,048 \text{ \AA}$ , die übrigen im Ref. als einfach erwähnten Linien werden nicht weiter aufgelöst. Weiter sind einfach: 4722,26 \AA; 3345,13 \AA; 3075,99 \AA; 3035,93 \AA; 2800,17 \AA; 2771,05 \AA; 2770,94 \AA. Die Existenz der beiden Satelliten in der Linie 4298,54 \AA wird nicht mehr behauptet. Dagegen hat 3303,43 \AA einen Satelliten in halber Intensität bei  $-0,050 \text{ \AA}$ . Es wird daraus geschlossen, daß sämtliche Zn-Terme einfach sind, dagegen der den Linien 3303 u. 3282 gemeinsame Term  $2 d''$  ein Dublett mit der Aufspaltung  $0,450 \text{ cm}^{-1}$  ist. (Philos. Magazine 12. 726—28. Sept. 1931. Lucknow Univ., Indien, Dep. of Physics.) BEUTLER.

**William F. Meggers**, *Das Bogenspektrum des Rheniums.* Ausführliche Arbeit von C. 1931. I. 3332. Auf Ag-Elektroden wird reines  $KReO_4$  aufgetragen u. das Bogen- u. Funkspektrum zwischen 2100—8000 \AA in Gitter- u. Prismenspektrographen aufgenommen. Ca. 3000 Spektrallinien in diesem Gebiet werden vermessen, 2000 davon ( $> 2500 \text{ \AA}$ ) in Tabellen nach Wellenlänge, Schwingungszahl, Intensität u. Klassifikation aufgeführt. Ca. 500 Linien zeigen Hyperfeinstruktur in 2—6 (oder mehr) Komponenten, deren Schwerpunkt für die Termfestlegung im Re I-Spektrum berechnet wird. Ungefähr 500 Linien — alle intensiven — konnten in ein Termschema von 115 Niveaus eines Quartett-, Sextett- u. Oktett-Systems eingeordnet werden. Die letzte Linie 3460,47 \AA ist der Übergang  $a^6 S_{21/2}$  (Grundterm) —  $e^6 P^0_{31/2}$ . Aus den Termfolgen wird das Ionisierungspotential ( $Re \rightarrow Re^+ + e$ ) zu ca. 7,85 V gewonnen. (Bureau Standards Journ. Res. 6. 1027—50. Juni 1931. Washington, Bureau of Standards.) BEUTLER.

**Hermann Kessel**, *Über das Wiedervereinigungsleuchten in der Quecksilberbogenentladung.* In einer Glaskugel von 10 cm Durchmesser befindet sich eine Äquipotential-Glühkathode (Ni-Blech mit Ba-Azid), die mit ihren Zuführungen von einem als Anode

geschalteten Rohr (6 mm Durchmesser) umgeben ist, um Wegdiffusion der gebildeten Ionen zur Kathode zu erschweren u. die zur Erhaltung eines bestimmten Ionenstroms erforderliche Ionenkonz. zu erhöhen. Eine Sonde in variabler Entfernung dient zur Messung der Elektronengeschwindigkeitsverteilung. Durch ein dünnes, auf Ansatzstutzen aufgeschmolzenes Uviolglas-Fenster wird die Entladung mittels Quarzspektrographen zwischen 2200—5000 Å aufgenommen. Es ergeben sich reproduzierbar 2 Entladungsformen: a) Bei He- bzw. Ne-Zusatz von ca. 1 mm Druck zeigt sich ein Grenzkontinuum an der Grenze  $2^3P_2$  (2491 Å) u. hohe Intensität der Serienlinien hoher Quantenzahlen; die Resonanzlinie ist relativ schwach, die verbotene Linie  $2^3P_0 - 1^1S_0$  bei 2270 Å tritt nicht auf. b) Bei Ar-Zusatz ist kein Grenzkontinuum u. keine Verstärkung der hohen Serienlinien vorhanden, 2537 Å sehr stark, starke Ar-Hg-Banden, die Linie 2270 Å sehr deutlich. H<sub>2</sub>-Zusatz von 0,01 mm Druck führt diese Entladungsform b) (bei Ar-Zusatz) in die Form a) über. — Das Grenzkontinuum u. die hohen Serienlinien werden dem „Wiedervereinigungsleuchten“ zugeschrieben, das also der Neutralisierung eines Hg<sup>+</sup> durch ein Elektron folgt. — Die Entladungsform a) tritt in reinem Hg bei 18—25 V Anodenspannung auf, b) dagegen bei ca. 10 V in reinem Hg (dann auch mittels Ne-Zusatz). Die Sondenmessungen ergeben, daß in a) die mittlere Elektronenenergie 0,5—0,6 V, in b) 0,7 bis 0,8 V bei gleicher Ionendichte beträgt. Es wird als Deutung angegeben, daß das Wiedervereinigungsleuchten bei hoher Konz. von  $2^3P$ -Hg-Atomen dadurch benachteiligt wird, daß diese Atome die sehr langsamen Elektronen (die besonders leicht Wiedervereinigung ergeben) durch Stöße zweiter Art beschleunigen. Diese langsamen Elektronen sollen sich dabei schon in der unmittelbaren Nähe der Ionen befinden, so daß eine Art Mol.-Bldg. zwischen Hg<sup>+</sup> u. ( $2^3P$ -)Hg-Atom stattfindet, die auf das Elektron unter großem Querschnitt den Stoß zweiter Art übermittelt. (Ztschr. Physik 70. 614—34. 22/7. 1931. Charlottenburg, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.)

BEUTLER.

**Janina Parys**, *Über die Resonanzserien des Wismutdampfes*. Bei Bestrahlung von Bi-Dampf bei 800° mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe wurde ein Fluoreszenzspektrum bestehend aus drei Dublettserien, beobachtet. Zwei von ihnen wurden durch die Linie 4358 Å, die dritte durch die Linie 5461 Å erregt. Die ersten beiden Dublettserien bilden durch Überlagerung eine scheinbare Tripletserie. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Kernschwingungsquanten in den Endzuständen des Mol. für alle Serien verschieden sind. Aus den Dublettständen wurden die für die Serien geltenden Rotationsquantenzahlen berechnet. (Ztschr. Physik 71. 807—13. 26/9. 1931. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.)

KLEVER.

**Gerhard Jung und Heinrich Güde**, *Das Rotationschwingungsspektrum des gasförmigen, flüssigen und gelösten Ammoniaks*. Das Absorptionsspektrum von gasförmigem NH<sub>3</sub> wurde in einem 17 m langen Eisenrohr untersucht. Das Rotationschwingungssystem mit der Grundschwingung bei 3 μ wurde ausgemessen (vgl. BADGER, C. 1930. II. 1192). Es wurde die im Sichtbaren gelegene 3. u. 4. Oberschwingung im fl. u. im gelösten NH<sub>3</sub> untersucht. Die Lagen dieser Banden im fl. NH<sub>3</sub>, in den Lsgg. von NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O, Methylalkohol, Glycerin, Isopropylalkohol u. in einer Lsg. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in NH<sub>3</sub> werden angegeben. Es ergibt sich gegenüber dem Gas stets eine Verschiebung nach längeren Wellen hin; am stärksten ist sie im fl. NH<sub>3</sub>. Die Verschiebung bei kleiner Konz. ist für jedes Lösungsm. verschieden, sie wächst linear mit der Konz. Die Verschiebungen sowohl in fl. NH<sub>3</sub>, wie auch in den Lsgg. wachsen mit der Nummer der Oberschwingung. Für eine 22 n-Lsg. in H<sub>2</sub>O beträgt sie bei der Grundschwingung 22 cm<sup>-1</sup> (aus dem Ramaneffekt bekannt), bei der 3., 4. u. 5. Oberschwingung 102, 134 u. 148 cm<sup>-1</sup>. Sollen auch die höheren Glieder eine entsprechende Gesetzmäßigkeit zeigen, so bedeutet dies eine Verminderung der NH-Bindungsenergie um etwa 4 kcal bei dem Übergang in den fl. Zustand. Die Halbwertsbreite der Banden ist vom Lösungsm. abhängig, ein Zusammenhang mit der Verschiebung ließ sich nicht feststellen. (Ztschr. Elektrochem. 37. 545—48. Aug./Sept. 1931.)

BORIS ROSEN.

**Alexander Hollaender und John Warren Williams**, *Die molekulare Lichtstreuung an Ammoniaklösungen*. Das Ramanspektrum von 16-n. wss. Ammoniaklsgg. wird aufgenommen u. alle Frequenzen gefunden, die auch im fl. NH<sub>3</sub> vorhanden sind. Aus den vorliegenden Mikrophotometerkurven kann nicht entschieden werden, ob durch den Lösungsvorgang eine Verschiebung der charakterist. Frequenzen verursacht wird. (Physical Rev. [2] 37. 1367—68. 15/8. 1931. Univ. Wisconsin.)

DADEU.

**Marie Jeanne Ney**, *Über die Verbreiterung der unverschobenen Streulinien im Ramaneffekt*. Um die Frage zu untersuchen, ob die im Streuspektrum beobachteten

Verbreiterungen der Hg-Linien Rotationsverbreiterungen sind, wird das Ramanpektrum des Quarzes bei 18 u. 500° aufgenommen. Bei festen Stoffen kommt Molekülrotation nicht vor u. es dürfte daher auch keine Verbreiterung auftreten. Wie Vergleiche mit dem Ramanspektrum des fl. Benzols sowie dem gewöhnlichen, nicht durch Streuung erhaltenen Hg-Spektrum zeigen, trifft das wirklich zu; weder bei 18° noch bei 500° ist eine Verbreiterung an Hand der Photometerkurven zu beobachten. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A 1931. 106—11. Warschau, Univ.) DADIEU.

**E. Fermi und F. Rasetti**, *Über den Ramaneffekt des Steinsalzes*. Mit einer besonders lichtstarken Vers.-Anordnung wird das Ramanspektrum des Steinsalzes aufgenommen. Es weicht von den gewöhnlich bei Kristallen beobachteten Spektren nicht nur wegen seiner Schwäche, sondern auch wegen seiner kontinuierlichen Struktur ab. Es wird eine qualitative Theorie für dieses Spektrum vorgeschlagen, in welcher es als ein Ramaneffekt zweiter Näherung gedeutet wird. Es erstreckt sich kontinuierlich von der Frequenz Null bis zum Doppelten der maximalen Eigenfrequenz (Reststrahlenfrequenz, d. i. Schwingung des Na- u. Cl-Gitters gegeneinander). Da die Grenze bei  $365 \text{ cm}^{-1}$  liegt, ergibt sich die maximale Frequenz bei  $183 \text{ cm}^{-1}$ , in hinreichender Übereinstimmung mit der Ultrarotfrequenz. (Ztschr. Physik 71. 689—95. 19/9. 1931. Rom.) DADIEU.

**E. Fermi**, *Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds*. Das Ramanspektrum des  $\text{CO}_2$ , das gegenüber dem Ultrarotbefund wesentliche Unterschiede aufweist, wird theoret. erklärt. Es wird gezeigt, daß das Auftreten von zwei Ramanfrequenzen (an Stelle der einen im Ultrarot — wie man sie nach dem Modell des  $\text{CO}_2$ -Mol. erwarten muß) auf eine zufällige quasi Entartung von 2 Schwingungsniveaus zurückgeführt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß dieselbe Erscheinung auch bei  $\text{CCl}_4$  vorliegt, wo die höchste Frequenz — im Gegensatz zur Theorie — in zwei Komponenten zerfällt. (Ztschr. Physik 71. 250—59. 15/8. 1931. Rom, Univ.) DADIEU.

**T. Hori und A. Okazaki**, *Die magnetische Rotationsdispersion des Schwefels im Lösungszustand*. Die VERDETSche Konstante einer Lsg. von S in  $\text{CS}_2$  ist für die Wellenlängen von 4000—6200 Å mit der SAVART-Platte in Verb. mit einem Spektrographen bestimmt worden. Aus den Messungen wird nach der Mischungsregel von SCHÖNROCK die VERDETSche Konstante des gelösten S bestimmt. Sie beträgt 0,065 bei  $\lambda = 6200 \text{ Å}$  u. 0,162 bei 4400 Å. (Ztschr. Physik 71. 350—61. 29/8. 1931. Port Arthur, Phys. Lab. d. Techn. Hochschule, Süd-Mandschurei.) BORIS ROSEN.

**Günther Schiemann**, *Der refraktometrische Wert des Fluors in organischen Verbindungen*. Auf Grund von Messungen der Dichten u. Brechungssexponenten von etwa 30 fl. Verb. mit arom. gebundenem F werden folgende Werte für die Atomrefraktion bzw. -dispersion angegeben:  $\text{H}_\alpha$ : 0,984;  $\text{Na}_D$ : 0,997;  $\text{H}_\beta$ : 1,011;  $\text{H}_\gamma$ : 1,02;  $\text{H}_\beta - \text{H}_\alpha$ : 0,027;  $\text{H}_\gamma - \text{H}_\alpha$ : 0,04. Bezüglich der auftretenden Exaltationen verhält sich F ähnlich den anderen Halogenverb. F besitzt als einziges Element kleinere Refraktionswerte als H. (Naturwiss. 19. 706. 14/8. 1931.) KARAGUNIS.

**S. Rafalowski**, *Über dauernde Veränderungen bei der Fluorescenz des Hämatorporphyrins*. Es wurde das Fluorescenzspektrum von Hämatorporphyrinlsgg. in  $\text{NH}_3$  u. Glycerin untersucht u. festgestellt, daß die nicht umkehrbaren Veränderungen, die im Fluorescenzspektrum unter dem Einfluß von Temp.- u. Konz.-Veränderungen oder durch Belichtung der Lsgg. vor sich gehen, durch Oxydation verursacht werden. (Ztschr. Physik 71. 798—806. 26/9. 1931. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) KLEV.

**Eligio Perucca**, *Photoelektrizität in den Cuproxgleichrichtern*. Zusammenfassender Bericht. (Nuovo Cimento 8. XLI—LI. März 1931. Turin.) SCHNURMANN.

**Georg Hevesy und Fritz Paneth**, Lehrbuch der Radioaktivität. 2. umgearb. Aufl. Leipzig: J. A. Barth 1931. (XII, 287 S.) gr. 8°. nn M. 22.—; Lw. nn M. 24.—.

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

**H. D. Smyth**, *Ergebnisse und Vorgänge bei der Ionisation durch langsame Elektronen*. Zusammenfassender Bericht über die experimentellen Methoden u. Ergebnisse der Elektronenstoßvers. in Gasen u. Dämpfen (Hg, He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, CO, HCl, J<sub>2</sub>, K, K<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>). Die Energien, die zur Erzeugung der einzelnen Ionentypen erforderlich sind, sind zusammengestellt. Soweit die einzelnen Ergebnisse der quantenmechan. Behandlung zugänglich sind, ist darauf hingewiesen. (Rev. modern Physics 3. 347—91. Juli 1931. Princeton, Univ., PALMER Phys. Lab.) SCHNURMANN.

**W. E. K. Middleton und T. Alty**, *Die Wirkung von Oberflächenhäuten auf Sonden in Gasentladungen*. Solange das Potential einer innerhalb einer Gasentladung befindlichen Sonde unter der Raumladung liegt, ist  $\log i$  proportional dem Sondenpotential  $V$ . Bei dem Sondenpotential, das der Raumladung entspricht, hört die Linearität ab. Verss. in  $H_2$  zeigten in einem verhältnismäßig engen Potentialgebiet eine stetige zeitliche Abnahme des Sondenstroms. Dieser Effekt erwies sich als von organ. Dämpfen herrührend, die auf der Sonde einen nichtleitenden Überzug erzeugen. Diese Überzüge können durch Ausheizen der Sonde entfernt werden. Stromspannungskurven lassen sich daher aufnehmen, indem man bei jeder angelegten Spannung nur einen Augenblick die Stromstärke mißt u. daraufhin die Sonde ausheizt. Durch Verfolgen der Stromstärkeabnahme wurden für verschiedene Sondenpotentiale die Zeiten gemessen, in denen die jeweilige Stromstärke von ihrem Anfangswert auf die Hälfte abgesunken war. Am schnellsten erfolgte die Stromstärkeabnahme beim Erreichen der Raumladung. Da die Geschwindigkeit zu beiden Seiten dieses Potentialwertes stark abfällt, läßt sich die Größe der Raumladung auch auf diese Weise bestimmen. (Canadian Journ. Res. 4. 498—504. Mai 1931. Saskatchewan, Saskatoon, Univ., Physik. Lab.) SCHNURMANN.

**S. C. Lind und Geo. R. Schultze**, *Die Kondensation von Kohlenwasserstoffen durch elektrische Entladung*. VIII. *Die Kondensation als eine Funktion von Zeit und Druck*. (VI. vgl. C. 1931. II. 1108.) Die Prodd., die Vff. bei der Kondensation von KW-stoffen durch elektr. Entladung bekommen hatten (l. c.), waren außerordentlich komplexer Natur. Dies war darauf zurückzuführen, daß die Verss. verhältnismäßig lange gedauert haben u. so die primär entstehenden Kondensationsprodd. weiter kondensiert wurden u. daß die Verss. bei verhältnismäßig hohen Drucken durchgeführt wurden. Vff. führen, um die prim. Kondensationsprodd. zu fassen, die analogen Verss. mit kurzer Vers.-Dauer u. niedrigem Druck aus. Es wird zunächst die Kondensation von  $CH_4$  in einstufigen Verss. bei Drucken bis 800 mm untersucht. Der stärkeren Ionisation bei niedrigen Drucken entsprechend steigt der Gesamtbetrag des kondensierten  $CH_4$  u. damit die Menge des entwickelten  $H_2$  u. der gebildeten Fl. mit fallendem Druck stark. Die Bldg. von ungesätt. Verb. wird nur bei Verss. mit etwa 200 mm Anfangsdruck festgestellt. Es werden noch einige andere Regelmäßigkeiten berichtet; das früher festgestellte Maximum in der Zeit-Druckkurve ist nicht auf die Anwesenheit von ungesätt. Verb. zurückzuführen. — Vff. untersuchen ferner, um den Einfluß der Zeit festzustellen, die Kondensation von  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  u.  $C_2H_2$  in Verss. mit gleichem Anfangsdruck, die 20 u. 60 Min. dauern. Die zwei Vers.-Serien mit  $CH_4$  zeigen, daß die Menge des umgesetzten  $CH_4$  der Zeit proportional ist. Die Zus. des fl. Kondensationsprod. ist bei beiden Serien gleich, desgleichen die Menge der hohen KW-stoffe in der Gasphase. Auch der Quotient aus der Menge zers.  $CH_4$  u. der Menge des gebildeten  $H_2$  ist über die Vers.-Dauer konstant. Im Anfang der Rk. werden wenig fl. Stoffe gebildet. Vff. nehmen an, daß zunächst eine Induktionsperiode von etwa 20 Min. Dauer auftritt, während der das Gleichgewicht, in dem von jedem KW-stoff gleichviel zers. u. wieder aufgebaut wird, eingestellt wird. Dann folgt die Hauptk.-Periode, in der  $CH_4$  unter Bldg. steigender Mengen von  $H_2$  u. von fl. Kondensationsprodd. zers. wird. In einem dritten Stadium der Rk. wird die gebildete Fl. langsam zers. In ähnlicher Weise wird der Verlauf der Rkk. für  $C_2H_4$  u.  $C_2H_2$  beschrieben. Der Mechanismus der untersuchten Rkk. ist so kompliziert, daß man ihn trotz der vielen festgestellten Regelmäßigkeiten nicht deuten kann. Es werden noch Verss. über die Einw. der elektr. Entladung auf das fl. Kondensationsprod. u. eine Reihe anderer Beobachtungen mitgeteilt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3355—66. Sept. 1931. Minneapolis, Minnesota, Univ.) JUZA.

**Herbert Fröhlich**, *Der Schroteffekt nach der Quantenmechanik*. Die quantenmechan. Formel weicht nur wenig von der klass. ab. Das Zusatzglied liegt bei n. Verhältnissen unter der Meßgenauigkeit. (Ztschr. Physik 71. 715—19. 26/9. 1931. München, Inst. f. theoret. Physik.) SKALIKS.

**Karl T. Compton**, *Elektronenemission von Metallen*. Vortrag über die Entw. des Gebietes. (Journ. Western Soc. Engineers 36. 137—48. Juni 1931. Cambridge, Mass., Technol. Inst.) SCHNURMANN.

**Shōgo Namba und Sadao Matsumura**, *Allgemeine Eigenschaften des Piezoquarzes und der Wert eines Quarzoscillators als Frequenzstandard*. (Res. electrotechn. Lab., Tokyo 1929. Nr. 248. 1—45. April.) FRIESER.

**W. Reinders und L. Hamburger**, *Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten*. I. *Tatsachenbestand; allgemeiner Zusammenhang zwischen Elektrizitäts-*



*leitung und Struktur.* Inhalt ident. mit der C. 1931. II. 2289 ref. Arbeit. (Ann. Physik [5] 10. 649—69. 11/8. 1931. Delft, Physikal.-chem. Labor. der T. H.) LORENZ.

**B. Hochberg**, *Zur Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkrystallen.* (Vgl. C. 1930. II. 3516.) Es wird gezeigt, daß die Abweichungen vom OHmschen Gesetz, die in natürlichen Steinsalzkrystallen auftreten, nach einem Tempern bis zu Temp., die in der Nähe der Schmelztemp. liegen, völlig verschwinden. Somit ist die von QUITNER u. BERAN (vgl. C. 1931. I. 28) beobachtete Abweichung vom OHmschen Gesetz in ungenügend getemperten Krystallen mit chem. Ungleichmäßigkeiten, die beim Tempern verschwinden, verknüpft. (Ztschr. Physik 70. 635—40. 22/7. 1931. Leningrad.) KLEVER.

**J. Laß**, *Über die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlages bei Krystallen.* Mit einer Elektrodenanordnung Spitze gegen Platte lassen sich an Steinsalzkrystallen einzelne Durchschlagsbahnen nach kristallograph. ausgezeichneten Richtungen beobachten. Bei positiver Spitze herrscht [110] gegenüber [111] u. [100] vor; bei negativer Spitze [100] neben [110] gegen [111]. Veränderungen der Elektrodenform zeigen, daß die Richtungsabhängigkeit nicht durch eine Feldinhomogenität hervorgerufen wird. Veränderung der Orientierung der Probeplatte, parallel (011) gegenüber gewöhnlich (100), geben die gleichen Orientierungen der Durchschlagskanäle, die also durch die Struktur bedingt ist. Bei der Temp. der fl. Luft treten ebenfalls orientierte Kanäle auf, während bei 600° der Durchschlag die Richtung maximaler Feldstärke bevorzugt. (Ztschr. Physik 69. 313—31. 12/5. 1931. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. AEG.) TRÖMEL.

**Maurice L. Huggins**, *Die Rolle der Wasserstoffbindungen bei der Stromleitung durch Wasserstoff- und Hydroxylionen.* Wenn man für die Stromleitung durch H<sup>+</sup> u. OH<sup>-</sup> in wss. Lsgg. einen der GROTTTHUSSchen Anschauung ähnlichen Kettenmechanismus annimmt, ist es erstaunlich, daß in NH<sub>3</sub>-Lsgg. keine anomal hohen Leitfähigkeiten auftreten. Vf. zeigt, daß unter Berücksichtigung der „H-Bindungen“ ein Kettenmechanismus in der wss. Lsg., aber nicht in der NH<sub>3</sub>-Lsg. gefordert wird. Das Überwandern eines H<sup>+</sup> von einem H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> zu einem anderen ist möglich, da ein nicht zur Bindung dienendes Elektronenpaar vorhanden ist, während bei NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ein solches freies Elektronenpaar nicht vorliegt. Ähnliche Überlegungen werden für das OH<sup>-</sup> angestellt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3190—91. Aug. 1931. Stanford, Calif., Dep. of Chem. Univ.) JUZA.

**Herbert S. Harned** und **C. Morgan Mason**, *Der Aktivitätskoeffizient von Salzsäure in Aluminiumchloridlösungen.* Vff. messen das Potential der Zelle H<sub>2</sub> | HCl (m<sub>1</sub>), AlCl<sub>3</sub> (m<sub>2</sub>) | AgCl | Ag bei 25° u. zwar 1. bei der konstanten Säurekonz. m<sub>1</sub> = 0,05 M u. wechselndem Salzgeh. m<sub>2</sub>, 2. bei der konstanten Gesamtmolalität von 0,5 u. 3 M bei der konstanten Gesamtionenstärke 1 μ. Der Verlauf der Aktivitätskoeff. ist sehr ähnlich dem Verlauf in KCl-Lsgg. Die Werte für die konstante Ionenstärke von 1 μ lassen sich durch die Gleichung  $\log \gamma = 1,8495 + 0,0605 m_1$  wiedergeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3377—80. Sept. 1931. New Haven, Connecticut, Sterling Chem. Lab., Yale Univ.) JUZA.

**H. v. Steinwehr**, *Über den Einfluß des Säurezusatzes auf die inneren Vorgänge im internationalen Weston-Element und die Methoden der Nachprüfung der zeitlichen Konstanz seiner EMK.* In außerdeutschen Ländern haben sich Bestrebungen geltend gemacht, die einen Ersatz des internationalen WESTON-Elementes durch ein anderes zum Ziel haben, das zwar im wesentlichen in seiner Zus. diesem Elemente entspricht, sich aber von demselben durch einen Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterscheidet, der auf die Stabilität seiner EK. einen günstigen Einfluß ausüben soll. Eine theoret. Unters. der Wrkgg. des Säurezusatzes führt zu dem Ergebnis, daß wohl eine schnellere Erreichung des Endzustandes der EK. durch den Säurezusatz bewirkt, jedoch keine dauernde Verbesserung des Elementes erzielt wird. Mit dem Säurezusatz bringt man eine Quelle einer, wenn auch nicht großen, aber im Laufe der Zeit sicher eintretenden Spannungserhöhung in das Element hinein, deren Ablauf man jedoch in keiner Weise in der Hand hat. Mit diesem Resultat stehen die guten Erfahrungen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt mit dem neutralen Element in Übereinstimmung. (Ztschr. Instrumentenkunde 51. 522—35. Okt. 1931. Charlottenburg.) SKALIKS.

**Duncan A. Mac Innes** und **Donald Belcher**, *Weitere Studien über die Glaselektrode.* Die von den Vff. verwendete Glaselektrode besteht aus einem Glasröhrchen von 0,5 cm Durchmesser, an dessen Ende eine Glasmembran von 0,001 mm Stärke aufgeschmolzen ist. In dem Röhrchen ist HCl u. eine AgCl-Ag-Elektrode. Die Schaltung

der Elektrode für potentiometr. Titrationsen u. sonstige Potentialmessungen wird beschrieben; desgleichen eine Anordnung für den Vergleich der Glaselektrode mit der H<sub>2</sub>-Elektrode. Zwischen den p<sub>H</sub>-Werten 2 u. 8 stimmen Glas u. H<sub>2</sub>-Elektrode mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,0002$  V überein, wenn eine Korrektur für das in der Glasmembran liegende asymmetr. Potential u. eine Korrektur für den H<sub>2</sub>-Druck angebracht wird. Die großen organ. Kationen zeigen weniger Abweichungen als die Alkaliionen u. auch zweiwertige Ionen zeigen bei gleichem p<sub>H</sub> stärkere Abweichungen als einwertige. Bei p<sub>H</sub>-Werten unter 2 haben die Abweichungen zwischen den Potentialmessungen der beiden Elektroden das entgegengesetzte Vorzeichen wie bei hohem p<sub>H</sub>. Es wird ferner mit Hilfe der Zelle Ag, AgCl, 0,1-n. HCl | Glas | 0,1-n. HCl, AgCl, Ag das asymmetr. Potential der Glasmembran gemessen. Vff. bestimmen ferner den scheinbaren Widerstand mehrerer Zellen mit Gleichstrom u. mit Wechselstrom. Bei den Wechselstrommessungen fällt der Widerstand der Elektrode mit steigender Frequenz des Stromes. Der scheinbare Widerstand bei Gleichstrom ist unabhängig von der angelegten Spannung; der größte Teil des Widerstandes ist auf Polarisationerscheinungen zurückzuführen. Es ist vorteilhaft, Elektroden mit möglichst kleinem scheinbarem Widerstand zu verwenden. Es werden ferner Messungen mit KOH-Phthalsäure u. Veronal-HCl-Pufferlös. durchgeführt. Durch Trocknen der Membran wird der scheinbare Widerstand der Elektrode stark erhöht. Im Anschluß an die von HABER u. KLEMENSIEWICZ C. 1909. II. 1191) aufgestellte Theorie über die Glaselektrode werden Verss. über die Durchlässigkeit der Glasmembran gegenüber W.-Molekülen beschrieben. Vff. kommen zu der Ansicht, daß die Membran der Elektrode als ein Reservoir von H-Ionen von konstanter Aktivität wirkt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3315—31. Sept. 1931. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

JUZA.

**Frank P. Fahy**, *Die Bestimmung niedriger Permeabilitäten*. Methoden zur Messung niedriger magnet. Permeabilitäten. (Instruments 4. 475—79. Sept. 1931.) SKALIKS.

**W. M. D. Bryant**, *Bemerkung zu der Berechnung der Entropie und der freien Energie von Ammoniak nach dem 3. Hauptsatz*. Für die exakte Berechnung der thermodynam. Größen der NH<sub>3</sub>-Bldg. liegen alle therm. Größen mit großer Exaktheit bestimmt vor, bis auf die Entropie des H<sub>2</sub>. Vff. untersucht, ob mit dem von GIAUQUE angegebenen Wert für die Entropie des H<sub>2</sub> eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem berechneten u. dem experimentellen Wert für die freie Bldg.-Energie des NH<sub>3</sub> erzielt wird. Ob der GIAUQUESche Wert auch für die Berechnung von Systemen mit vielatomigen Molekülen verwendet werden kann, ist bisher noch nicht festgestellt worden. Der Wert 31,23 (GIAUQUE) für die Entropie des H<sub>2</sub> liefert für die freie Energie der NH<sub>3</sub>-Synthese  $\Delta F^0_{298,1} = -4150$ , während der experimentelle Wert 3910 ist. Die Übereinstimmung ist besser als bei Verwendung des älteren Entropiewertes. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3014—15. Aug. 1931. Wilmington, Delaware, Chem. Dep. du Pont Ammonia Corporation.)

JUZA.

**R. J. Kepfer und Elizabeth W. Aldrich**, *Gefrier- und Siedepunkte des ternären Systems Äthanol-Methanol-Wasser*. Die C. 1931. II. 541 geäußerte Ansicht, daß die Kpp. von W.-A.-Gemischen etwas höher sind als die von Methanol-W.-Gemischen, die gleichen F. haben, bezieht sich nur auf FF. unterhalb von  $-15^\circ$ . Zwischen F. 0 bis  $-15^\circ$  sind die Kpp. von Methanol-W.-Gemischen etwas höher als die von W.-A.-Gemischen. (Ind. engin. Chem. 23. 970. Aug. 1931. Wilmington, Del., Du Pont, Ammonia Corp.; Washington, Bureau of Stand.)

W. A. ROTH.

**J. Q. Cope, W. K. Lewis und H. C. Weber**, *Verallgemeinerte thermodynamische Eigenschaften der Dämpfe von höheren Kohlenwasserstoffen*. Die Technik arbeitet mit KW-stoffen bei höheren Temp. u. Drucken, wo wenig über die Zusammenhänge von  $P$ ,  $V$  u.  $T$  bekannt ist. Am krit. Punkt weicht  $R \cdot T_{\text{Krit.}}/P_{\text{Krit.}} \cdot V_{\text{Krit.}}$  nur wenig von 3,78 ab, sobald mehr als 3 C-Atome im Molekül vorhanden sind. Mol.-Gew.  $\cdot P_{\text{Krit.}}/T_{\text{Krit.}}$  ist für die n. Paraffine  $= 5,01 \pm 0,11$ . —  $P V/R T$  als Funktion von  $P_{\text{reduz.}}/T_{\text{reduz.}}$  aufgetragen, gibt für alle KW-stoffe ein u. dieselbe geschwungene Kurve. Wo stärkere Abweichungen vorhanden sind, ergibt eine Diskussion experimentelle Unsicherheiten. Unter  $P$  sind die Sättigungsdrucke verstanden. Für überhitzte Dämpfe liegen die Verhältnisse schwieriger. Ist  $P \cdot V/R T = e^{-R T/P_{\text{Krit.}} \cdot V}$ , so erhält man für  $\log f$ , gegen  $\log T_{\text{reduz.}}$  aufgetragen, fast eine gerade Linie. Vff. korrigieren den Exponenten von  $e$  mit Hilfe einer additiven Größe  $\Phi$ , die mit von  $R T/P_{\text{Krit.}} \cdot V$  ansteigt, aber klein bleibt. Die graph. wiedergegebenen Beziehungen zwischen  $P$ ,  $V$  u.  $T$  werden zur Berechnung der inneren Energie u. des gesamten Wärmehaltes von KW-

stoffdämpfen benutzt. Bei Äthan ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Befund befriedigend. (Ind. engin. Chem. 23. 887—92. Aug. 1931. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Departm. of chem. Engin.) W. A. ROTH.

**Aleksander Zmaczyński**, Anwendung von Widerstandsthermometern zu ebullioskopischen und tonometrischen Untersuchungen. I. Vergleich der Widerstandsthermometer mit Standard-Quecksilberthermometern. Platinthermometer wurden mit Hilfe der Kp.-Best. mit dem Ebullioskop von ŚWIĘTOSZAWSKI (C. 1929. I. 1714) geeicht u. mit Hg-Thermometern verglichen. Die Temp.-Messung mit den Widerstandsthermometern ist genauer. Bei der Best. des Punktes  $+0,007^{\circ}$  mit dem App. von MICHELS (C. 1928. I. 1304) wurde eine Fehlergrenze von  $0,0005^{\circ}$  gefunden. (Roczniki Chemji 11. 327—53. 1931.) WAJZER.

**Aleksander Zmaczyński**, Anwendung von Widerstandsthermometern zu ebullioskopischen und tonometrischen Untersuchungen. II. Untersuchungen über Azeotropieerscheinungen von Athylalkohol-Benzolgemischen. (I. vgl. vorst. Ref.) Der App. von ŚWIĘTOSZAWSKI (C. 1930. I. 2769) wurde für ebullioskop. Messungen bei erhöhtem Druck modifiziert. Das Differentialebullioskop wurde mit einer Selbstreguliertvorr. versehen, so daß die Messungen in weiten Druckintervallen ausgeführt werden konnten. Ein Gemisch von 32,38% A. u. 67,62% Bzl. siedet bei  $68,02^{\circ}$  u. ist azeotrop bei n. Druck, ein Gemisch mit 51,3% A. bei 3460 mm (Kp. 116,75%) u. ein solches mit 58,97% A. bei 5920 mm (Kp. 137,75%). Ein 20,38% A. enthaltendes Gemisch ergibt beim Sieden unter n. Druck im Differentialebullioskop eine Differenz von  $0,065^{\circ}$  zwischen Kp. u. Kondensationstemp.; bei 7000 mm Hg beträgt diese Differenz  $0,765^{\circ}$ . (Roczniki Chemji 11. 449—68. 1931. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**W. Świątosławski und R. Koczyński**, Untersuchungen über die Konzentrationsänderungen azeotroper Gemische von Athylalkohol und Benzol in Abhängigkeit vom Druck. (Vgl. auch vorst. Ref.) In dem von ŚWIĘTOSZAWSKI (vgl. C. 1930. I. 2769) konstruierten Differentialebullioskop wurde die Abhängigkeit der Zus. azeotroper A.-Bzl.-Gemische vom Druck untersucht. Das aus Pyrexglas hergestellte Ebullioskop hielt Drucke bis  $2\frac{1}{2}$  at aus. Die azeotropen binären Systeme sind bei dem untersuchten Druck wie folgt zusammengesetzt ( $C_p$  = Druck in mm Hg,  $C_A$  = Konz. des A.,  $C_B$  = Konz. des Bzl.):  $P = 1743$ :  $C_A = 42,53\%$ ,  $C_B = 57,47\%$ ;  $P = 1558$ :  $C_A = 38,82\%$ ,  $C_B = 61,18\%$ ;  $P = 1155$ :  $C_A = 35,86\%$ ,  $C_B = 64,14\%$ ;  $P = 854$ :  $C_A = 33,78\%$ ,  $C_B = 66,22\%$ ;  $P = 766$ :  $C_A = 32,41\%$ ,  $C_B = 67,59\%$ ;  $P = 760$  (ber.):  $C_A = 32,52\%$ ,  $C_B = 67,68\%$ . (Roczniki Chemji 11. 440—48. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNF.

**Edward J. Salstrom**, Thermodynamische Eigenschaften von geschmolzenen Salzlösungen. IV. Kaliumbromid in Silberbromid. (III. vgl. C. 1931. II. 375.) Gemessen werden die EKK der Kette  $\text{AgBr} + \text{KBr} \parallel \text{KBr} \parallel \text{Br}_2 \text{Gas} \mid \text{Graphit}$  zwischen  $467$  u.  $604^{\circ}$ . Nach 2 Stdn. war die EK. konstant u. von oben u. unten her einstellbar. Für einen schwachen thermoelektr. Effekt wird korrigiert. Die fl. Salzgemische enthalten 35,4, 45,0, 60,1 u. 80,0 Mol.-% AgBr. Die Temp.-Vol.-Kurven sind wieder linear. Für die Mischung mit 50 Mol.-% AgBr wird die D. zwischen  $546$  u.  $584^{\circ}$  bestimmt:  $d_s = 4,077 - 0,00103 \cdot t$ . Das Vol. bei  $600^{\circ}$  ist  $0,6\%$  höher, als sich additiv berechnet. — Für  $500$ ,  $550$  u.  $650^{\circ}$  werden die Entropieänderungen, die freie Energie der Bldg. u. der Verdünnung, die Bildungswärme u. die Aktivität des AgBr berechnet. Letzterer Wert ist stets kleiner, als sich aus dem RAOULTSchen Gesetz ableitet. Die Abnahme der Aktivität ist für LiBr-, NaBr- u. KBr-Zusatz in gleicher Weise beobachtet. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3385—89. Sept. 1931. Cambridge, Mass.) W. A. ROTH.

**Frederick D. Rossini**, Die Verbrennungswärme von Methylalkohol. Die beobachteten Gleichgewichte von CO, H<sub>2</sub> u. Methanoldampf stimmen mit der bisher angenommenen Bildungswärme nicht; darum wird die Verbrennungswärme von Methanoldampf bei  $25^{\circ}$  bestimmt. Es wird die für CO, CH<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub> verwendete Apparatur (C. 1931. I. 3338) benutzt. Reine Luft nimmt Dampf mit, ohne das Methanol merklich zu oxydieren, der Dampf verbrennt bei konstantem Druck; die verbrannte Menge wird durch Best. des gebildeten CO<sub>2</sub> gefunden. D.<sup>20</sup> des benutzten Methanols =  $0,79133$ . Verbrennungswärme zu fl. W. u. gasf. CO<sub>2</sub> bei  $25^{\circ}$  u. konstantem Druck  $763,77 \pm 0,20$  internat. Kilojoule/Mol. Mit der Verdampfungswärme von  $-37,43$  internat. Kilojoule/Mol. ist die Verbrennungswärme von fl. Methanol bei  $25^{\circ}$  u. konstantem Druck  $173,63 \pm 0,05$  kcal/Mol. höher, als die bisher angenommenen Werte (vgl. aber LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Band 1931). Am nächsten kommt der neuen Zahl die Verbrennungswärme von Methanoldampf nach J. THOMSEN. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 343—47. Juni 1931. Washington, Bureau of Stand.) W. A. ROTH.

**Cl. Fromageot und M. E. Emami**, *Über die Verbrennungswärme des Methylglyoxals*. Die für die Wärmebilanz der Gärung wichtige Verbrennungswärme von Methylglyoxal ist unbekannt; der Stoff ist schwer in scharf definierter Form zu erhalten, in wss. Lsg. ist er mehr oder minder hydratisiert. Also muß die Verbrennungswärme auf Umwegen bestimmt werden. Das *Methylglyoxaldi-2,4-dinitrophenylhydrazon* (fest) bildet sich in HCl aus gel. Methylglyoxal u. gel. Dinitrophenylhydrazin. Dessen Lösungswärme in 0,33-n. HCl wird auf Umwegen bestimmt, ebenso die Verbrennungswärme der festen Substanz u. des Hydrazons (mit viel Naphthalin als Hilfsstoff), u. die Rk.-Wärme in Lsg. — Die Bildungswärme des gel. Methylglyoxals folgt zu  $-179$  kcal; die Verbrennungswärme des gel. Hydrats, 326 kcal, liegt zwischen der halben Verbrennungswärme von Glucose u. der molekularen Verbrennungswärme von Milchsäure. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 798,3 kcal/Mol.; Bildungswärme  $-6$  kcal/Mol. — F. des *Methylglyoxaldi-2,4-dinitrophenylhydrazons* 293—295°, Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 1866 kcal; Bildungswärme  $-38$  kcal/Mol. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 929—36. Juni 1931. Lyon, Lab. de Chim. biolog.) W. A. ROTH.

Alfred William Porter, *Thermodynamics*. New York: Dutton. (103 S.) 16°. § 1.10.

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

**W. A. Belitzer**, *Über den Einfluß neutraler Salze auf den Kolloidzustand der Eiweißkörper*. Sammelreferat. (Protoplasma 12. 287—301. 1931. Moskau, Inst. f. exp. Biolog.)

**Rai Parmatma Prasad Mathur und N. R. Dhar**, *Herstellung und Eigenschaften von Silbersolen nach dem Verfahren von Kohlschütter*. (Vgl. C. 1927. I. 2401.) Nach dem Verf. von KOHLSCHÜTTER (Ztschr. Elektrochem. 14 [1908]. 49) werden Ag-Sole durch Red. von Ag-Oxyd mit H<sub>2</sub> bei Temp. zwischen 50—90° dargestellt, u. deren Eigg. untersucht. — Die Konz. der Sole nimmt mit steigender Temp. zu u. erreicht ein Maximum bei 80° nach 3—5-std. Durchleiten von H<sub>2</sub>. Es gelingt, auch bei 50° ein Sol zu erhalten, wobei die Ggw. eines Peptisationsmittels nicht erforderlich ist. Die Messungen des p<sub>H</sub> u. der Leitfähigkeit ergaben, daß mit zunehmender Konz. die Leitfähigkeit steigt, die Menge der freien Hydroxylionen abnimmt, während die Konz. der adsorbierten OH-Ionen größer wird. Die analyt. Daten sowie EK.-Messungen sprechen dafür, daß einem stabilen Sol die Form  $\left[Ag_6\overset{Ag_2O}{H_2O}\right]H^+$  zugeschrieben werden kann. — Der Einfluß des Alterns wird untersucht, wobei es sich zeigt, daß die [H] beim Altern, unter Abspaltung der adsorbierten OH-Ionen, abnimmt, während die Leitfähigkeit steigt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199. 392—99. 11/8. 1931. Allahabad, Chem. Labor. d. Univ.)

GURIAN.

**G. G. Kandilarow**, *Verhalten von Calcium-(Strontium- und Barium-)fluorid-suspensionen gegen Elektrolyte*. Das gefällte CaF<sub>2</sub> (aus CaCl<sub>2</sub> + NaF) bildet haltbare, die Filtration erschwerende Suspensionen. Zusatz von capillarakt. Fettsäureanionen (Essigsäure) sowie, wenn auch in schwächerem Maße, von capillarinakt. Anionen (NO<sub>3</sub>-Ion) wirkt koagulierend. Durch Feststellung der positiven Ladung der Suspensionen auf kataphoret. Wege wird dieses Verh. erklärlich, u. es folgt die Unters. der Wrkg. von Kationen (Alkali- u. Erdalkalichloride) auf die Stabilität von Ca-, Sr- u. Ba-Fluorid-suspensionen (die Haltbarkeit der beiden letzteren ist sehr gering). Beim Arbeiten mit verd. Lsgg. kommt, infolge der zu geringen Anionenkonz. eine aufladende Wrkg. des Kations zum Vorschein, wobei die lyotrope Reihe die Wirksamkeit der Kationen bestimmt. In konzentrierteren ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{1}$ -n.) Lsgg. hat das K- bzw. NH<sub>4</sub>-Ion die schwächste aufladende Wrkg. u. ruft daher eine Klärung der Suspension hervor. Dieses Verh. wird nach Vf. entweder durch die relativ sehr geringe Hydratation des K-Ions oder durch eine möglicherweise stattfindende Austauschadsorption des Ca<sup>++</sup> gegen K<sup>+</sup>, u. der dadurch bedingten Erhöhung der Anionenwrkg. verursacht. (Kolloid-Ztschr. 56. 200—04. Aug. 1931. Sofia.)

GURIAN.

**N. K. Adam**, *Eine Untersuchung über „Intertraktion“ oder „Barophorese“*. Verss. mit einer großen Anzahl von Fl.-Paaren führen zu der Auffassung, daß die Erklärung der Intertraktionserscheinungen durch capillare Kräfte, welche die spontane Bldg. von Ausläufern verursachen, unberechtigt ist. Das Phänomen ist den Verss. zufolge (ausgeführt unter Mitarbeit von Jessop) dem Unterschied in der Diffusionsfähigkeit der beiden gel. Substanzen zuzuschreiben; infolge der verschieden hohen Diffusionsgeschwindigkeit entstehen D.-Änderungen, u. diese verursachen die beobachteten

vertikal gerichteten Ströme. (Kolloid-Ztschr. 56. 138—41. Aug. 1931. London, Physikal.-chem. Abt. d. Univ.) GURIAN.

Ernest Sydney Hedges, Colloids. New York: Longmans 1931. (279 S.) 8°. \$ 4.50.

## B. Anorganische Chemie.

**Priyadarajan Rây**, *Eine Bemerkung über Konstitution und Isomerie der Thio-schwefelsäure*. Ausführlichere Mitt. über die C. 1931. II. 1116 referierte Arbeit. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 307—10. Juni 1931. Calcutta, Univ. College of Science, Chemical Lab.) SKALIKS.

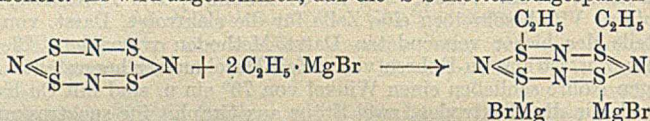
**G. B. L. Smith** und **C. L. Mehlretter**, *Das von Worsley und Baker angegebene Selentrioxyd*. Vff. prüfen die Angaben von WORSLEY u. BAKER (C. 1924. I. 542) über die Darst. von  $\text{SeO}_3$ . Das bei der  $\text{O}_3$ -Oxydation von  $\text{Se-SeOCl}_2$ -Lsg. erhaltene Prod. ist nicht  $\text{SeO}_3$ , sondern  $\text{SeO}_2$  verunreinigt mit Chlorid u. W. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3562—63. Sept. 1931. Brooklyn, N. Y., Dep. of Chem., Polytechnic Inst.) JUZA.

**L. M. Dennis**, **J. M. Veeder** und **E. G. Rochow**, *Die Darstellung von Fluor durch Elektrolyse*. Vff. beschreiben eine Zelle für die elektrolyt. Darst. von F, welche einige Nachteile der bisher verwendeten Darst.-Methoden vermeidet. Die Zelle hat die Form eines V u. ist aus Cu-Röhren von 2 Zoll Durchmesser hergestellt. Die beiden je 30 cm langen Röhre schließen einen Winkel von  $70^\circ$  ein u. sind mit Cu-Kappen verschlossen, durch die die Elektroden, zwei Stäbe aus Graphit für spektroskop. Zwecke, eingeführt werden. Die Elektroden sind mit Bakelitzement eingekittet, der den hier gestellten Anforderungen vollkommen entspricht. Seitlich sind Röhre angesetzt, durch die die gebildeten Gase entweichen. Das gebildete F wird mit granuliertem NaF von der restlichen HF befreit. Das V-förmige Cu-Ruhr wird mit einer CrNi-Drahtwicklung elektr. geheizt. Als Elektrolyt wird KF·HF KAHLBAUM verwendet, das 48 Std. bei  $130^\circ$  getrocknet wird. Bei Inbetriebsetzen der Zelle wird zunächst das KF·HF geschmolzen u. dann werden die Kappen mit den Elektroden angebracht. Im allgemeinen wird mit 5 Amp. bei 12 V gearbeitet. Das F entweicht sofort, nachdem der Strom eingeschaltet ist. Wenn der F. des Elektrolyten im Laufe der Elektrolyse auf  $280^\circ$  gestiegen ist, muß der Elektrolyt ausgewechselt werden. Die von anderen Autoren festgestellte Verzögerung der F-Entw. nach dem Einschalten des Stromes ist wahrscheinlich auf einen W.-Geh. des Elektrolyten zurückzuführen. Die Elektrolysenausbeute bestimmen Vff., indem sie das F in KJ-Lsg. leiten u. das ausgeschiedene J titrieren. Bei Anwendung von Strömen unter 5 Amp. kann auch das F in W. geleitet werden u. der  $\text{O}_2$  volumetr. bestimmt werden, der bei der Zers. des gebildeten  $\text{O}_3$  entsteht. Die Stromausbeute steigt stark mit der Stromstärke, bei 9,3 Amp. ist sie  $76\%$  bei einer stündlichen Leistung von 2,88 l F. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3263—69. Sept. 1931. Ithaca, New York, Dep. of Chem. Cornell Univ.) JUZA.

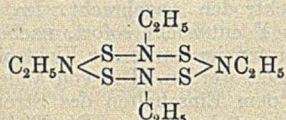
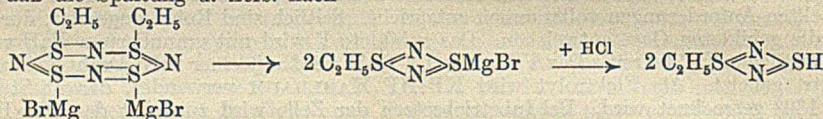
**E. J. B. Willey** und **S. G. Foord**, *Ein oxydierbarer „aktiver Stickstoff“*. Es wird eine Methode entwickelt, die geringe Konz. von  $\text{NO}_2$  in Luft zu messen gestattet. Dazu wird die Lichtabsorption mittels Vakuum-K-Photozelle elektrometr. beobachtet; die maximale Empfindlichkeit dieser Zelle liegt bei den blau-grünen Absorptionsbanden des  $\text{NO}_2$ . Das BEER-LAMBERTSche Gesetz ist für den Bereich von  $0,01$ — $3,25\%$   $\text{NO}_2$  in Luft gültig. Konz. von 1:1000 bis 1:3500 wurden im 22 cm langen, solche bis 1:75 000 ( $\text{NO}_2$ :Luft) im 170 cm langen Rohr untersucht. — Das Auftreten von  $\text{NO}_2$  in strömender Luft, die von Funken durchschlagen u. vorher oder nachher mit Ozon versetzt wird, wird verfolgt. Im Funken bildet sich NO, der durch den  $\text{O}_2$  der Luft langsam in trimolekularer oder durch  $\text{O}_3$  schnell in bimolekularer Rk. in  $\text{NO}_2$  umgesetzt wird. (Nature 123. 493. 19/9. 1931. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY Lab.) BEUTLER.

**Alwin Meuwsen**, *Über den Tetrahydrothiothioharnstoff ( $\text{HSN})_4$* . Unters. zur Feststellung der Analogie zwischen  $(\text{HSN})_4$  (vgl. C. 1929. II. 2425) u. HCN. Die Red. des  $(\text{HSN})_4$  mit Na u. A. führte zu  $\text{NH}_3$ - bzw. Na-Sulfid, ohne daß ein Zwischenprod.  $\text{H}_2\text{S}$ :NH bzw. dessen Umlagerungsprod. Thiohydroxylamin gewonnen werden konnte, wie auch die Red. von HCN zu Methylamin führt. Beim Verseifen des  $(\text{HSN})_4$  wurde quantitativ  $\text{NH}_3$  frei, außerdem entstand in der Hauptsache Thiosulfat ( $75$ — $80\%$ ) u. in kleinen Mengen Sulfit u. Sulfid. Es wird angenommen, daß primär entstehendes Sulfoxylat sich zu Thiosulfat kondensiert nach  $2 \text{HSO}_2' \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{H}_2\text{O}$  u. nach

$2 \text{HSO}_2' \rightarrow \text{SO}_3'' + \text{S} + \text{H}_2$  Sulfit u. S liefert. Verss. zur Bldg. eines Ag-Salzes, bei denen eine Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  in Acetonitril mit einer Acetonlsg. von  $(\text{HSN})_4$  zusammengebracht wurde, führte zu einer Fällung, für die Analysen die Zus.  $(\text{HSN})_4 \cdot 2 \text{AgNO}_3$  ergaben, die aber nicht als Salz angesehen wird. Ebenso gelang es nicht, mit Ag-Acetat u. Pb-Nitrat Salze zu erhalten. Gemeinsam mit **H. Holch** wurden in einer Vakuumapparatur Verss. unternommen, bei denen  $\text{KNH}_2$  u.  $(\text{HSN})_4$  in fl.  $\text{NH}_3$  aufeinander einwirkten. Sie führten zur Darst. von  $\text{KSN}$ ,  $\text{KNH}_2$ ; grünlichgelbes Pulver, wl. in fl.  $\text{NH}_3$ , unl. in Bzl., Ä. u. Pyridin; verbrennt an der Luft u. mit A. Es wird angenommen, daß bei Ggw. eines großen Überschusses von  $(\text{HSN})_4$  das Gleichgewicht  $\text{KSN}, \text{KNH}_2 + \text{HSN} \rightleftharpoons 2 \text{KSN} + \text{NH}_3$  besteht. Bei mehr als dreifachem  $\text{HSN}$ -Überschuß entstehen mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  noch  $\text{PbNH}$  u.  $\text{PbN}$ ,  $\text{PbJ}$ ,  $\text{NH}_3$ . Verss. zeigten, daß die Darst. von  $\text{PbS}_2\text{N}_2$  (vgl. O. RUFF u. E. GEISEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 1573) stark abhängig von Temp. u. Konz. ist. Während die nach  $2 (\text{SN})_4 + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{HSN})_4 + (\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SN})_4$  entstehenden Prodd. in konz. Lsg. mit  $\text{PbJ}_2$  das  $\text{Pb}(\text{SN})_2$ , 3  $\text{NH}_3$  bilden, lieferte die Umsetzung bei tiefer Temp. u. in verd. Lsgg.  $\text{PbN}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_4\text{S}_4$ , 3  $\text{NH}_3$ . — Beim Versetzen von in Bzl. gel.  $(\text{SN})_4$  mit Äthylmagnesiumbromidlsg. entstand eine braunrote Fällung, nach dem Zersetzen mit  $\text{HCl}$  wurde  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2$  isoliert. Es wird angenommen, daß die -S-S-Ketten aufgespalten werden nach

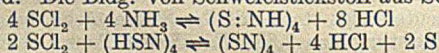


u. daß die Spaltung u. Zers. nach



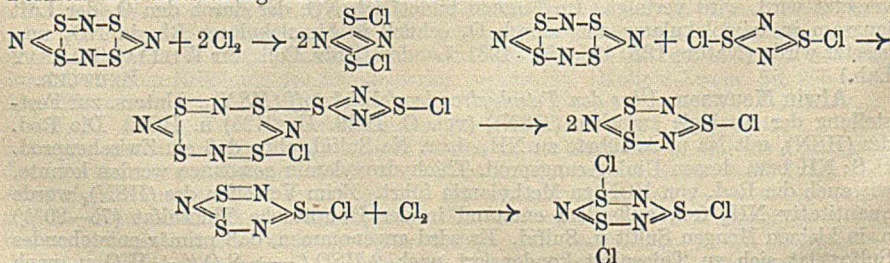
verläuft. — Die Wiederholung der Verss. von LENGFELD u. STIEGLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895] 2742), nach denen aus  $\text{SCL}_2$  u. Äthylamin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) $_4$  entsteht, bestätigten das Mol.-Gew. Da beim Verseifen dieses Körpers quantitativ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  entweicht, wird ihm die

nebenst. Formel zugeschrieben, im Sinne einer Alkylverb. der unbekanntem Imidform des Tetrahydrochwefelstickstoffes, wobei auch hierbei auf die Analogie mit der Blausäure hingewiesen wird. Die Bldg. von Schwefelstickstoff aus  $\text{SCL}_2$  u.  $\text{NH}_3$  wird nach:



angenommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2301—11. 16/9. 1931. München, Bayer. Akad. d. Wissenschaften.) ELSTNER.

**Alwin Meuwisen**, Über das Trithiazyltrichlorid ( $\text{NSCl}$ ) $_3$ . Durch Behandeln einer  $(\text{SN})_4$ -Suspension in  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{Cl}_2$  u. Umkrystallisieren konnte Trithiazyltrichlorid (vgl. DEMARCAY, Compt. rend. Acad. Sciences 91 [1880] 854), rein dargestellt werden. Hellgelbe bis grünlichgelbe glänzende Krystalle, mit W. u. Lauge heftige Rk., mit verd. Säuren weniger heftige Zers., l. in  $\text{SCL}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  u. Bzl. Mol.-Gew.-Bestst. in Bzl. als Lösungsm. ergaben entgegen den Angaben älterer Autoren die trimere u. nicht tetramere Formel. Die Entstehung wird nach dem Schema:



angenommen. — Dem Trithiazyltribromid (vgl. CLEVER u. MUTHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896] 340) wird die analoge Formel (NSBr)<sub>3</sub> zugeschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2311—15. 16/9. 1931. München, Bayer. Akad. der Wissenschaften.) ELSTNER.

**L. Hackspill und R. Lauffenburger**, *Über die thermische Zersetzung der Alkalimonophosphate*. NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O verliert ein Kristallwasser bei +40°, bei 80° das zweite. Bei 190—210° Zers. unter Bldg. von saurem Pyrophosphat, bei 280 bis 300° Übergang in Metaphosphat. Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6 H<sub>2</sub>O verliert bei 60° sein Kristallwasser, bei 280° Zers. zum Metaphosphat. LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verhält sich analog. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bildet intermediär K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (K-Tetraphosphat), RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verhält sich dem KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> analog. Alle Zerss. sind durch Erhitzen im Vakuum vorgenommen. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 397—400. 31/8. 1931.) L. WOLF.

**Hermann Achenbach**, *Thermischer Abbau von synthetischem Hydrargillit und die dabei entstehenden Phasen*. Durch gleichzeitige Anwendung von verschiedenen Unters.-Methoden (der therm., opt., röntgenograph., der Beobachtung der Adsorptionsfähigkeit, Löslichkeit, D. u. Anfärbbarkeit) wurde festgestellt, welche Hydrate beim Abbau eines durch Auflösung von Al-Pulver in NaOH-Lsg. hergestellten künstlichen Hydrargillits entstehen u. welche Vorgänge sich während des Abbaus innerhalb der festen Phasen abspielen. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O beginnt bei etwa 170° W. abzugeben, es stellt sich jedoch bald ein Gleichgewicht zwischen der festgehaltenen H<sub>2</sub>O-Menge u. der äußeren Wasserdampfension ein. Von 200° ab bei 0 mm Hg bzw. von 215° bei 12 mm Hg verliert das Trihydrat 2 Mol H<sub>2</sub>O u. es entsteht im Bodenkörper eine neue kristallisierte Phase, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1 H<sub>2</sub>O (Böhmit). Sie kristallisiert rhomb., die Doppelbrechung ist schwach, die Brechungsexponenten betragen α' u. γ' = 1,624. Das Stabilitätsintervall liegt zwischen 215 u. 250°, hängt jedoch wesentlich von der Wasserdampfension ab. Je höher diese ist, um so weiter schiebt sich die Stabilitätsgrenze des Böhmits nach höheren Temp. — Von 350° ab verliert das Abbaumonohydrat alles W. bis auf einen kleinen Rest, der erst bei Temp. über 1000° ausgetrieben wird. Es entsteht γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen Röntgeninterferenzen mit Temp.-Erhöhung an Schärfe zunehmen. Seine Brechungsexponenten liegen in dem Intervall 1,693 ± 0,003. — Beim Erhitzen auf 1000° entstehen neben den Linien des γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solche des Korunds. Letztere sind beim Erhitzen auf 1100° u. höher allein vorhanden. — Die Vorgänge, die sich innerhalb der festen Phasen abspielen, lassen sich nach der opt. u. röntgenograph. Unters. u. den Adsorptionserscheinungen wie folgt deuten. Der Abbau bis zum Monohydrat vollzieht sich mit einer inneren Schrumpfung des Gitters. Sind 2 Mol W. aus den Kristallen ausgetrieben, so bilden sich innerhalb des Ausgangskristalles, gesetzmäßig angeordnet, die Kristallkeime des Böhmits. Es entsteht ein gesetzmäßiges Aggregat als Pseudomorphose von Böhmit nach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O, dessen Änderung bis zu dem bestkristallisierten Zustand in einer Aggregatschrumpfung besteht. Beim Übergang von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1 H<sub>2</sub>O zu γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet eine Wiederholung analoger Vorgänge statt. Wenn der Wassertritt sehr schnell stattfindet, kann er die Umkristallisation des Monohydrates oder die des γ'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überholen, so daß das Monohydrat nicht entstehen kann u. zunächst so hoch dispers vorliegt, daß keine Interferenzen erhalten werden. Bezüglich der zahlreichen Einzelheiten, über die Löslichkeitsverss. am Kaolin u. über die ausführliche Besprechung der Ergebnisse anderer Autoren muß auf das Original verwiesen werden. (Chemie d. Erde 6. 307—56. 1931. Breslau, Univ., Mineral. Inst.) CLEVER.

**H. Ulich und W. Nespital**, *Über Komplexverbindungen der Aluminiumhalogenide*. Auf Grund von Mol.-Gew.-Bestst. u. Dipolmessungen an Verb. vom Typus MeHal<sub>3</sub>·X u. MeHal<sub>3</sub>·2 X. — Unters. an: BeCl<sub>2</sub>·2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, BeBr<sub>2</sub>·2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, BCl<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, BCl<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>CN, BCl<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN, AlCl<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, AlCl<sub>3</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CO, AlBr<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>S, AlBr<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, AlBr<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. — wird diesen tetraederähnliche Konfiguration mit dem Metallatom als Zentralatom zugeschrieben. Die Verb. besitzen große Dipolmomente, die sich aus einem annähernd konstanten Betrag für die Halogenidgruppe u. dem Moment des Liganden additiv zusammensetzen. (Ztschr. angew. Chem. 44. 750—53. 12/9. 1931.) ELSTNER.

**L. R. Ingersoll**, *Synthese von Gas-Metallverbindungen durch Kathodenzerstäubung*. (Vgl. C. 1930. II. 1543.) In Fortsetzung der Unters. über die Kathodenzerstäubung von Metallen ergab sich eine neue Methode für chem. Synthesen, besonders für die Bldg. von Gas-Metallverb., wie Ni, Co u. Fe mit H oder N, so konnte ein schwarzer Nickelnitridfilm erhalten werden, dessen Struktur nach der röntgenograph. Unters. verschieden von der des reinen Ni ist. Bei 350° zerfällt die Verb. unter Gasabgabe u.

Bldg. von metall. Ni. Beim Erhitzen auf 150° in H<sub>2</sub> bildet sich NH<sub>3</sub>. Ähnliche Verbh. wurden mit Co u. Fe erhalten. Die Verb. von Ni mit H zeigte ein um 6% weiteres Raumgitter als reines Ni. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2008—09. Mai 1931. Wisconsin, Univ., Departm. of Physics.) KLEVER.

**G. Ponzio**, *Berichtigung*. Vf. weist im Anschluß an eine Arbeit von THILO u. HEILBORN (C. 1931. II. 1267) in bezug auf *Chlormethylglyoxim-Nickel* auf seine Befunde (C. 1930. II. 2250) hin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2346. 16/9. 1931. Turin, Chem. Inst. d. Univ.) ELSTNER.

**Anton Karl**, *Zur Herstellung von Polonium aus radioaktiven Bleisalzen*. Vf. gibt zwei Methoden zur Isolierung von Po an: In einem Falle wird es als isomorphe Po-Pb-Telluratverb. abgeschieden u. nach dem Entfernen von Pb als Sulfat u. Red. des Te durch Kochen mit HCl u. Behandeln mit SO<sub>2</sub> allein in Lsg. erhalten. Nach der zweiten Methode wird das Po an kolloides Pt gebunden, das durch Bestrahlung mit einer Hg-Lampe ausgeflockt wird. Das an dem Pt haftende Po wird in einem Quarzrohr im H-Strom auf eine mit fl. Luft gekühlte Cu-Elektrode überdestilliert. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 140. 199—203. 1931. Wien, Akad., Inst. f. Radiumforschung.) ELSTNER.

**E. Fritzmann** und **E. M. Zuhn**, *Zur Kenntnis des Osmiums. Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Osmiumsulfid*. IV. (III. vgl. C. 1928. II. 435.) Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. C. 1928. I. 1895) wird die oxydierende Wrkg. von Persulfaten, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Chloraten, Bromaten u. Perchloraten auf ein Os-Sulfidpräp. mit einem Os-Geh. von 24,25% untersucht. — Die Persulfate (NH<sub>4</sub>-Salz) sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üben einzeln keine oxydierende Wrkg. aus, dagegen wirkt eine Kombination der beiden in neutralem u. saurem Medium schwach oxydierend. Eine ebenfalls schwache Oxydation ruft K-Perchlorat hervor. Chlorate u. Bromate (K-Salze) dagegen sind im sauren Medium beinahe ebenso starke Oxydationsmittel wie Permanganate u. Dichromate (l. c.). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199. 374—78. 11/8. 1931. Leningrad, Anorgan.-chem. Labor. d. Univ. u. Pt-Inst. d. Akad. d. Wissensch.) GURIAN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Friedrich Rinne**, *Beiträge zur biologischen Krystallographie*. III. *Inhomogenität und Pseudohomogenität bei organischer und anorganischer Materie*. (II. vgl. C. 1931. II. 2441.) Ein körperliches Gebilde darf in Strenge logischerweise nicht homogen genannt werden. Indes kommt dieser Ausdruck, in stillschweigender Voraussetzung, daß es sich stets um Pseudohomogenitäten handelt, einem prakt. Bedürfnis entgegen. Definitionen der „Homogenität im Diskontinuum.“ — Organ. u. anorgan. Materie setzen sich aus den gleichen Feinbauelementen zusammen; ein besonderes Bauelement für die Bewirkung durch eine überchem. oder überphysikal. Entelechie, wie sie der Vitalismus bei den Organismen voraussetzt, ist nicht bekannt. Die 3 Aggregatzustände u. die zu ihnen gehörenden Strukturen treten sowohl bei anorgan. wie organ. Materie auf. Im einzelnen werden ausführlich behandelt: Gase u. fl. Stoffe (isotrop, autonom anisotrop, zwangsweise anisotrop), Kolloide, Feste Stoffe, Großdimensionale Pseudohomogenität; Zeitlich wachsende Inhomogenisierung beim Erdgeschehen. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1931. 305—18. Freiburg i. Br., Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**Harold V. Anderson** und **Kenneth G. Chesley**, *Röntgenstrahlenanalyse von Schiefem*. Nach einem kurzen Überblick über die Anschauungen über die Entstehung u. Bldg. von Schiefem wird über die röntgenograph. Analyse von 7 Schiefem nach der Pulvermethode berichtet. In einer Tabelle sind die Gitterabstände in Å der Schiefer u. deren Hauptbestandteile wiedergegeben. Es ergibt sich daraus, daß die Annahme der Anwesenheit von Kaolin u. Andalusit nicht zu Recht besteht, sondern daß von Aluminiumsilicaten der Cyanit anwesend ist. Sicher sind außer Cyanit im Schiefer Quarz, Korund u. Glimmer nachweisbar, außerdem in geringen Mengen eine Reihe weiterer Mineralien. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß die Spaltrichtung der Schiefer der des in ihm enthaltenen Glimmers entspricht. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 22. 103—12. Aug. 1931. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) KLEVER.

**Gin Liang Dschang**, *Die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften in der Chloritgruppe*. Es werden von Chloriten der verschiedensten Vorkk. Analysen angefertigt u. an diesem Material gleichzeitig die D.D. u. Brechungsexponenten sowie der opt. Charakter bestimmt. Die neu unter-



suchten Chlorite führten unter Einbeziehung des umfangreichen neueren Literaturmaterials zur Aufstellung von Mischungsreihen (vgl. Original). (Chemie d. Erde 6. 416—39. 1931. Halle a. d. Saale.) KLEVER.

**Martin A. Peacock**, *Der Unterschied zwischen Chlorophait und Palagonit*. Es werden die Bldg.-Bedingungen von Chlorophaiten u. Palagoniten, sowie deren Bigg. besprochen. Insbesondere wird auf die Unterschiede zwischen denselben, auch in der Zus. hingewiesen. Der in den dolerit. Gesteinen vorkommende „Palagonit“ erweist sich dabei als ein gewöhnlicher Chlorophait, so daß es zweckmäßig erscheint, diese Bezeichnung fallen zu lassen. (Geological Magazine 67. 170—78. 1930. Harvard Univ.) KLEVER.

**W. H. Newhouse**, *Eine Pyrrhotit-Cubanit-Chalkopyritverwachsung von der Frood-Mine, Sudbury, Ontario*. (Amer. Mineralogist 16. 334—37. Aug. 1931.) ENSZLIN.

**M. B. Sapadinski**, *Vanadium in den Chibinen*. Bericht über Vork. von V in der U. S. S. R., die Zus. der Lagerstätten u. deren Aufarbeitung. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 6. wiss.-techn. Teil. 23—31. 1931.) SCHÖNF.

**E. Blanck** und **A. Musierowicz**, *Nochmals zur Kenntnis der Roterde der Mittelmeerländer*. (Vgl. C. 1930. II. 3256.) Unters. der Zus. u. der Hygroskopizität von Roterde (Terra rossa)-Proben aus dem jugoslav.-dalmatin. Küstengebiet u. Betrachtungen über die Bedeutung des nichtcarbon. Anteils der Kalk-Dolomitgesteine für die Entstehung der Terra rossa. Aus vorliegendem Material konnte erneut die Unhaltbarkeit der Lösungstheorie für Entstehung der Terra rossa nachgewiesen werden. (Chemie d. Erde 6. 381—89. 1931. Göttingen.) KLEVER.

**Hans Erlenmeyer**, *Bemerkungen über die Entstehung von Salzlagnern*. (Vgl. C. 1929. II. 2857.) Es wird versucht, auf Grund der Erscheinung des „Kletterns“ von Kristallen die Entstehung von Salzlagnern zu deuten. Zur Erläuterung des Vorganges wird über eine Reihe von Verss. berichtet, die diese Erscheinung deutlich zeigen. So nimmt die Konz. einer KCl-Lsg., welche mit Tierkohle übersättigt ist, in 3 Wochen um die Hälfte ab, ebenso einer  $\text{NaNO}_3$ -Lsg., welche mit Sand übersättigt war. Besonders eindringlich zeigt sich das Klettern aus verd. Lsgg., wenn man das untere Ende eines Glasstabes mit einer Schicht von Gelatine überzieht u. diese Schicht mit Tierkohle bestreut. Daß es sich nicht um Adsorptionserscheinungen handelt, zeigten Verss. aus verd. KCl- u. KJ-Lsgg., wobei sich keine Verschiebung im Verhältnis von  $\text{Cl}^-$ :  $\text{J}^-$  gegenüber einem Kontrollverss. mit einem gewöhnlichen, gereinigten Glasstab ergab. Es zeigt sich somit, daß die Salzwanderung der Schwerkraft entgegen in jedem Falle bis zur Oberfläche führt. Die durch die Capillarität des Bodens gezogene Grenze wird durch dieses Klettern überschritten, ohne daß erneut eine natürliche Grenze angenommen werden muß, so daß man vermuten kann, daß eine große Zahl von Salzlagnern sich in ihrem Material aus den l. Verwitterungsprodd. tieferliegender Gesteinsschichten aufbauen, indem dieses Material durch direkte Wanderung im Boden entgegen der Schwerkraft die Oberfläche erreicht. Es werden weiter die Entstehung der Salpeter- u. Sodavorkk. besprochen. (Chemie d. Erde 6. 390—401. Aug. 1931. Basel, Anstalt für anorgan. Chemie.) KLEVER.

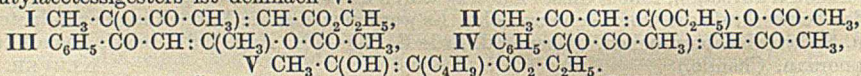
**G. M. B. Dobson**, *Ozon in der oberen Atmosphäre*. (Vgl. auch C. 1931. II. 1456.) Vortrag über ältere u. neuere Messungen; Entstehung des  $\text{O}_3$ , meteorolog. Beziehungen. Mittlere Höhe der Ozonschicht: 50 km über dem Meeresspiegel. (Chem. News 143. 85—87. 17/8. 1931. Oxford, Univ.) SKALIKS.

**R. Ijzerman**, *Outline of the geology and petrology of Surinam (Dutch Guiana)*. The Hague: Martinus Nijhoff 1931. (XV, 519 S.) 8°. geb. fl. 24.—.

## D. Organische Chemie.

**Georg Bacharach** und **William Breckstone**, *Über den Reaktionsmechanismus bei Nitrierungen mit Nitraten*. (Vgl. C. 1931. II. 1700 u. früher.) Vff. haben bewiesen, daß bei dem Nitrierverf. von MENKE (C. 1925. I. 2066. II. 153) *Diacetylorthosalpetersäure*,  $(\text{HO})_3\text{N}(\text{OCOCH}_3)_2$ , das wirksame Agens ist. Gemisch von 20 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  u. 50 g Acetanhydrid ca. 20 Min. bei 30—35° stehen gelassen, wobei die Kristalle zu grüner, amorpher M. zerfallen, mehrmals filtriert. Rückstand war Cu-Acetat. Filtrat lieferte durch Vakuumdest. *Diacetylorthosalpetersäure*,  $\text{Kp}_{15} 45^\circ$ ,  $n_D^{23} = 1,37542$  (vgl. PICTET u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1163 u. früher). Anilin wurde durch dieselbe bei 35° (einige Min.) zu o- u. p-Nitroacetanilid nitriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2136. 16/9. 1931. New York, FORDHAM-Univ.) LB.

L. J. Roll und Roger Adams, *Die Struktur der Enolacetate und der entsprechenden Vinylamine*. Die Struktur von Enolen, die mehrere Konstst. haben können, läßt sich bisher nur nach der Ozonmethode von SCHEIBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1105) u. nach dem kürzlich veröffentlichten Verf. von MICHAEL u. ROSS (C. 1931. II. 1271) ermitteln. Vff. versuchen nun, die Konst. von beständigen Deriv. derartiger Enole zu ermitteln. 1,3-Dicarbonylverb. können theoret. 2 Enolacetate liefern, doch ist in allen untersuchten Fällen nur ein Acetat isoliert worden. Nimmt man an, daß die 1,3-Dicarbonylverb. in Lsg. als Gemisch der beiden Enolformen u. der Diketof orm oder nach SIDGWICK (C. 1925. II. 178) als Chelat existieren, ist es eine offene Frage, ob die Acetate der am leichtesten gebildeten Enolform entsprechen; es ist aber wahrscheinlich, daß das aus einem solchen Gemisch erhaltene Acetat ein Deriv. des aktivsten Enols oder des instabilsten Chelats ist u. daß durch Störung des Gleichgewichts im wesentlichen einheitliches Acetat entsteht. Vff. stellten die Enolacetate durch Umsetzung mit Acetylchlorid u. Pyridin dar u. unterwarfen sie der katalyt. Hydrierung. Das Enolacetat des Acetessigesters ( $\beta$ -Acetoxycrotonsäureester, I) nimmt bei Ggw. von  $\text{PtO}_2$ -Pt-Schwarz in Eg. nicht 1, sondern 2 Mol  $\text{H}_2$  auf, u. wird zu Äthylbutyrat reduziert; offenbar wird die zunächst entstehende  $\beta$ -Acetoxybuttersäure unter den benutzten Vers.-Bedingungen in Essigsäure u. Crotonsäure gespalten, die ihrerseits weiter hydriert wird. Wenn das Enolacetat die Formel II hätte, so wäre bei der Hydrierung 1-Äthoxybutanon-(3) oder ein Red.-Prod. dieser Verb. zu erwarten. — Das Enolacetat des Benzoylacetons, über dessen Konst. erhebliche Meinungsverschiedenheiten bestehen, liefert bei der Hydrierung in guter Ausbeute Butyrophenon. Daraus geht unzweifelhaft die Konst. III hervor; bei der Konst. IV wäre Benzylacetone zu erwarten. Bei der Anwendung der Methode auf Homologe des Benzoylacetons traten einige Schwierigkeiten auf. 1-Phenylpentandion-(1,3) u. 1-Phenylhexandion-(1,3) lieferten nicht die erwarteten Ketone (Valerophenon u. Caprophenon), sondern Gemische der entsprechenden Carbinole u. ihrer Acetate, die bei Verseifung u. nachfolgender Oxydation die Ketone liefern. Offenbar wird die ursprüngliche Doppelbindung langsamer hydriert als beim Benzoylacetone, so daß gleichzeitig die CO-Gruppe reduziert u. in gewissem Umfang acetyliert wird. Ähnliche Gemische von Carbinol u. Acetat erhält man, wenn man *Butyrophenon* u. *Valerophenon* in Eg.-Lsg. hydriert. — Die Anwendung der Methode wird weiter dadurch kompliziert, daß manche Ketone sehr schwer in die entsprechenden Enolacetate übergeführt werden. In diesen Fällen bilden sich aber die zugehörigen Vinylamine sehr leicht; dies gilt besonders für substituierte Acetessigestere. Der dem Acetessigester entsprechende  $\beta$ -Aminocrotonsäureester gibt bei der Hydrierung in Eg. quantitativ  $\beta$ -Acetaminobuttersäureester; SKITA u. WULFF (C. 1927. I. 2821) erhielten in A.  $\beta$ -Aminobuttersäureester. Ähnlich liefert der aus Butylacetessigester erhaltene  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -butylcrotonsäureester  $\beta$ -Acetamino- $\alpha$ -butylbuttersäureäthylester; das Enol des Butylacetessigesters ist demnach V.



Versuche. *Äthylbutyrat*, aus  $\beta$ -Acetoxycrotonsäureäthylester u.  $\text{H}_2$  mit  $\text{PtO}_2$ -Pt-Schwarz in Eg. unter Druck.  $D_{20}^{20}$  0,8803,  $n_D^{20}$  = 1,3977. *Butyramid*, F. 114 bis 115°. — *Enolacetat des Benzoylacetons*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , aus Benzoylacetone u. Acetylchlorid in Pyridin. Kp.<sub>2</sub> 120—122°,  $D_{20}^{20}$  1,123,  $n_D^{20}$  = 1,5437. Gibt mit  $\text{H}_2$  u.  $\text{PtO}_2$ -Pt-Schwarz in Eg. *Butyrophenon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , das wohl mit etwas Propylphenylcarbinol u. dessen Acetat verunreinigt war. *Butyrophenonsemicarbazone*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , F. 188—189°. — *1-Phenylpentandion-(1,3)*, aus Äthylpropionat, Acetophenon u. Na. Kp.<sub>3</sub> 120 bis 122°. *Enolacetat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Kp.<sub>2</sub> 130—133°,  $D_{20}^{20}$  1,1023,  $n_D^{20}$  = 1,5513. Hydrierung gibt ein Prod. (Kp.<sub>25</sub> 147—150°), das bei Verseifung mit 5%ig. NaOH u. Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure *Valerophenon* liefert (*Semicarbazone*, F. 165—166°). — *1-Phenylhexandion-(1,3)*, aus Äthylbutyrat, Acetophenon u. Na. Kp.<sub>3</sub> 122—125°. *Enolacetat*, Kp.<sub>2</sub> 136—139°,  $D_{20}^{20}$  1,093,  $n_D^{20}$  = 1,5460. Daraus durch Hydrierung, Verseifung u. Oxydation *n-Caprophenon* (*Semicarbazone*, F. 131—132°). —  $\beta$ -Acetaminobuttersäureäthylester, aus  $\beta$ -Aminocrotonsäureester mit  $\text{H}_2$  u.  $\text{PtO}_2$ -Pt-Schwarz in Eg. unter Druck. Kp.<sub>4</sub> 117—120°;  $D_{20}^{20}$  1,0026;  $n_D^{20}$  = 1,4440. Liefert bei Verseifung mit verd. HCl u. Behandeln mit Benzoylchlorid u.  $\text{NaHCO}_3$   $\beta$ -Benzaminocrotonsäure, F. 153—154°, bei Verseifung mit konz. HCl u. A. u. Dest. des Prod. mit  $\text{MgSO}_4$  *Äthylcrotonat*, Kp. 141—143°,  $D_{20}^{20}$  0,9189,  $n_D^{20}$  = 1,4256. —  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -butylcrotonsäureäthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus Butylacetessigester u.  $\text{NH}_3$  in absol. A. Nadeln, F. 31°. Zers.

sich beim Aufbewahren in  $\text{NH}_3$  u. ein öliges Prod. Liefert mit  $\text{H}_2$  u.  $\text{PtO}_2$ -Pt-Schwarz in Eg.  $\beta$ -Acetamino- $\alpha$ -butylbuttersäureäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ , Kp.<sub>3</sub> 158—160°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9591,  $n_D^{20} = 1,4538$ . Daraus durch Kochen mit 20%<sub>ig</sub>. KOH  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -butylbuttersäure (sehr hygroskop.;  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ , Krystalle aus A., F. 87—88°), die beim Erhitzen auf 220° in  $\alpha$ -Butylcrotonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ , übergeht (Kp.<sub>23</sub> 160—163°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9524,  $n_D^{20} = 1,4550$ ). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3469—76. Sept. 1931. Urbana [Ill.], Univ.)

OSTERTAG.

**Christopher Kelk Ingold, Arthur Jackson und Miriam Ivy Kelly**, *Der Mechanismus der Hydrolyse von Carbonsäureestern und die ihn beherrschenden konstitutionellen Faktoren*. 4. Mitt. *Die Maxima der hydrolytischen Stabilität für einige Dioxypropylester aliphatischer Säuren*. (3. vgl. C. 1930. II. 2504.) Während in der 2. Mitt. (C. 1930. II. 1967) die Verseifung von Estern  $\text{R} \cdot \text{COOR}'$  mit konstantem R, variierendem R' untersucht wurde, wird jetzt R' konstant gehalten; es wird der Dioxypropylrest gewählt, um die Löslichkeit der Ester in W. zu gewährleisten. Die Ester wurden als Acetonverbb. verwendet, die besser zu reinigen sind u. außerordentlich rasch die Isopropylidengruppe abspalten. Messungs-, Berechnungs- u. Bezeichnungsweise ergeben sich aus den früheren Mitt. (besonders der zweiten). Die  $v\text{-}[\text{H}^+]$ -u. Beziehung wird experimentell, die  $v\text{-}[\text{H}^-]$ -Beziehung für  $u = 0$  durch Extrapolation ermittelt. Es wurden die Ester der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n- u. Isovaleriansäure untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß  $k_H$  bei der Berechnung aus den  $v_0\text{-}[\text{H}^-]$ -Funktionen für die n. Säuren abnormale Werte annahm. Aufgetragen gegen die C-Zahl ergab sich ein Maximum beim zweiten, ein Wendepunkt in der Nähe des dritten Gliedes. Direkte Messungen bestätigten diese Anomalie; sie zeigten zugleich, daß die Kurve  $\log k_H$ , gegen  $1/T$  aufgetragen, fast geradlinig, also n. ist. Die  $\text{pH}$ -Werte, bei denen die Hydrolysegeschwindigkeit am geringsten ist (als  $\text{pH}^*$  bezeichnet) zeigen keine analoge Anomalie. — Die Ester wurden aus Acetonglycerin u. dem Säurechlorid in Chinolin dargestellt, durch Vakuumdest. gereinigt (Propionsäurederiv. Kp.<sub>10</sub> 98—99°) u. durch quantitative Verseifung identifiziert. Zur Messung mußten die Lsgg. etwas anders dargestellt werden als früher beschrieben, weil zunächst durch Säure die Acetongruppen abgespalten wurden, während die Verseifung unter diesen Bedingungen nur gering, aber nicht ganz zu vernachlässigen ist. Die Puffer wurden verdünnter angewandt (Salzkonz. 0,03, 0,02 u. 0,01) als früher. Im ganzen sind die Bedingungen insofern etwas andere, als das pufferfreie Medium nicht mehr  $1/6$ -molare Lsg. von Ester in W. ist, sondern außerdem  $1/2$  Mol. Aceton u. 0,05 Mol. NaCl enthält. Für die Säuren in der oben angegebenen Reihenfolge ergeben sich folgende Werte von  $\text{pH}^*$  ( $k_{\text{OH}}/k_H \cdot 10^{-2}$ ): 4,910 (8,90), 4,960 (7,10), 4,970 (6,85), 5,005 (5,75), 4,970 (6,85), 4,975 (6,60). — Es ergibt sich, daß die Kurve, die  $\log_{10} k_H$  gegen  $1/T$  aufgetragen darstellt, der Gleichung  $\log k_H = A - B/T$  genügt, wo A als ster., B als polare Wrkg. der Konst. aufzufassen ist (vgl. die nachfolgend referierte Mitt.). A u. B ergeben sich (T in absol. Zählung gerechnet) aus den Messungen von  $k_H$  bei 25 u. 70° zu 20,91 bzw. 6650 für das Essigsäurederiv., zu 20,81 (6600) für den Ester der Propionsäure, zu 20,10 bzw. 6500 für den der Buttersäure, zu 79,37 bzw. 6330 für den der n-Valeriansäure. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2035—42. Aug. London, Univ. Coll.)

BERGMANN.

**Constance Mary Grocock, Christopher Kelk Ingold, Arthur Jackson und Miriam Ivy Kelly**, *Der Mechanismus der Hydrolyse von Carbonsäureestern und die ihn beherrschenden konstitutionellen Faktoren*. 5. Mitt. *Die Wirkung von Alkylgruppen auf die Maxima der hydrolytischen Stabilität*. (4. vgl. vorst. Ref.) Wie in der 1. Mitt. gezeigt wurde (C. 1930. II. 1967), hängt die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters zwar von polaren u. räumlichen Einflüssen der Konst. ab, aber das  $\text{pH}$  der geringsten Geschwindigkeit ( $\text{pH}^*$ ) ist nur durch polare Einflüsse bestimmt. Wie in der 3. Mitt. (C. 1930. II. 2504) gezeigt wurde, besteht eine lineare Beziehung zwischen  $\text{pH}^*$  u. der Ladung der beeinflussenden Gruppe, wenn es sich um eine ionogene Gruppe handelt; analog ist eine lineare Beziehung zwischen  $\text{pH}^*$  u. Dipolmoment der Gruppe, wenn sie polar (nicht ionogen) ist, anzunehmen. Nimmt man als Maß des polaren Effekts eines Substituenten die Ladung  $q$ , die von dem Substituenten auf die reaktive Gruppe übertragen den beobachteten Effekt der Substitution auf irgendeine polare Geschwindigkeitsfunktion erklären würde, u. befindet sich  $q$  in der Entfernung  $r_i$  von der  $i$ -ten Ladung im Katalysator, so läßt sich die Gleichung ableiten:

$$\log(k_1' k_2''/k_1'' k_2') = [(q_1 - q_2) \sum \{(e_i''/r_i'') - (e_i'/r_i')\}] / DJRT,$$

wo sich die  $i$  auf die Ester, die Striche auf die Katalysatoren beziehen (Katalysatoren

nennen Vff. wie früher die reagierenden Komplexe der Komponenten). Infolge der Massenwirkungsbeziehung zwischen  $p_H^*$ ,  $k_H$  u.  $k_{OH}$  ergibt sich hieraus Linearität der  $p_H^*$ - $q$ -Funktion. Betrachtet man die in der 2. (C. 1930. II. 1967) u. 4. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) untersuchten Ester  $C_2H_3(OH)_2 \cdot COOR$  u.  $R \cdot COOC_2H_3(OH)_2$ , so ergeben sich 3 Regeln: 2 Methylgruppen in derselben Lage zum  $CO_2$  (ob auf der Alkohol- oder Säureseite) verschieben  $p_H^*$  um etwa denselben Betrag. Der Effekt einer Methyl- oder einer geminalen Dimethylgruppe sinkt etwa in geometr. Reihe, wenn der Angriffspunkt sich vom  $-CO_2-$  entfernt. Die Verschiebung durch eine Gruppe auf der Säureseite steht in einem konstanten Verhältnis zu der durch dieselbe Gruppe auf der Alkoholseite. Es ergibt sich, daß die Verschiebung bedingt ist durch zwei voneinander unabhängige Faktoren, die durch Natur u. Stellung des Substituenten bestimmt sind. Dasselbe quantitative Maß der Polarität läßt sich aus der Dynamik ganz verschiedener Rkk. entnehmen, wie an Hand der von BRADFIELD u. JONES (C. 1928. II. 139) gemessenen Geschwindigkeiten der Chlorierung von Phenoläthern  $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  u.  $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Cl$  geschlossen wird, wobei angenommen ist, daß die ster. Wrkg. der R hier verschwindet, u. daß demnach der log der Geschwindigkeit als Maß für  $q$  genommen werden kann. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2043—46. Aug. London, Univ. College.) BERGMANN.

**Christopher Kelk Ingold**, *Der Mechanismus der Hydrolyse von Carbonsäureestern und die ihn beherrschenden konstitutionellen Faktoren*. 6. Mitt. *Kinetik der Hydrolyse einiger Paraffin- $\alpha$ , $\omega$ -dicarbonsäureester in sehr verdünnten wässrigen Lösungen und Bestimmung ihrer Moleküldimensionen unter Berücksichtigung der Elektrostriktion des Lösungsmittels. Betrachtungen über die räumliche Form von Polymethylenderivaten in verdünnter Lösung*. (5. vgl. vorst. Ref.) In der 3. Mitt. (C. 1930. II. 2504) war gezeigt worden, daß die Koeffizienten der katalyt. Esterhydrolyse mit der räumlichen Konfiguration der Ester verknüpft sind: Der Unterschied zwischen einem unsubstituierten Ester u. einem polar substituierten bewirkt einen Unterschied der potentiellen Energien desselben polaren Reagens im Augenblick der Rk. Die Energiedifferenz, die sich in einfachen Fällen auf elektr. Wege berechnen läßt, kann, wie üblich, zum Verhältnis der Geschwindigkeiten in Beziehung gesetzt werden. Die bisherigen, nur ungenauen Überlegungen ließen sich (vgl. das übernächste Ref.) zu einer zweiten Näherung für die Fälle verfeinern, wo die polare Gruppe u. das Reagens ein Ion ist u. wo intramolekulare Übertragung polarer Effekte konstitutionell unmöglich ist (Abschirmung der Wirkung der polaren Gruppe durch mindestens 2C-Atome). Es wurde daher nötig, die Verhältnisse bei den Paraffindicarbonsäureestern neu zu bestimmen. Die Verseifungskonstanten  $k_1$  u.  $k_2$  wurden unter Verwendung von Alkalihydroxyd, nicht mehr alkal. Puffern, in sehr verd. wss. Lsg. bestimmt, u. zwar auch für die bisher nicht untersuchten Ester der Adipin- u. Pimelinsäure. Dabei wird die Verwendung von A. als Lösungsm.-Zusatz vermieden, was nur Schwierigkeiten gemacht hat; ferner war infolge ungenügender Berücksichtigung der Kinetik zweier aufeinanderfolgender bimolekularer Rkk. bisher der Fehler in den  $k_1$  u. den an nicht isolierten sauren Estern bestimmten  $k_2$  ziemlich beträchtlich. Für Oxalsäure u. Malonsäure, bei denen die Fortpflanzung des polaren Effekts durch die Kette beträchtlich ist, wurden genauere Werte nicht erstrebt. Die Messungen wurden bei  $20,30^\circ \pm 0,05^\circ$  ausgeführt; die Analyse erfolgte nach Einlaufenlassen in 0,01-n. HCl durch Titration mit 0,01-n. NaOH bis zu einem vorher bestimmten  $p_H$ ; als Indicator wurde Kresolrot, als Puffer zur Bereitung der Standardfarblsg. der Boratpuffer von CLARK u. LUB (Journ. biol. Chemistry 25 [1916]. 479) gewählt.  $k_2$  wurde stets so bestimmt, daß der Diester mit 1 Mol. NaOH verseift u. die Lsg. mit Chlf. u. Pentan extrahiert u. nach Best. der Konz. (VZ.) zur weiteren Verseifungsmessung benutzt wurde. Infolge der großen angewandten Verdünnung kommt der Fehler nicht in Betracht, daß diese Lsgg. etwas Di-Na-Salz enthalten.  $k_1$  wird etwas anders berechnet, als andere Autoren es getan haben; es wird so die Schwierigkeit vermieden, den Anfang der Rk. zu verfolgen. Fällt die Anfangskonz.  $a$  an Ester — die gleich der Anfangskonz. an NaOH ist — in der Zeit  $t$  um  $x$ , wobei die Konz. des Di-Na-Salzes von 0 auf  $y$  steigt, so ergibt sich, wenn man das gemessene  $x + y$  als  $u$  bezeichnet, die Gleichung:

$$d u / d t = (a - u) \{k_1 (a - u + y) + k_2 (u - 2y)\},$$

deren Integral sich in einer Reihe entwickeln läßt. Wenn man genügend Glieder der letzteren berücksichtigt, erhält man beliebige Genauigkeit; die Approximation besteht in der plausiblen Annahme: Wenn  $u \ll a$ , so  $y \ll u$  (d.h.  $k_2 \ll k_1$ ). Die erste Näherung

ist 
$$t = \frac{u}{k_1 a^2}, \text{ die zweite } t = \frac{u}{k_1 a^2} \left[ 1 + \frac{u}{a} \left( 1 - \frac{k_2}{2 k_1} \right) \right],$$

$$\text{die dritte } t = \frac{u}{k_1 a^2} \left[ 1 + \frac{u}{a} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{k_2}{2 k_1} \right) + \frac{u^2}{a^2} \left( 1 - \frac{7 k_2}{6 k_1} + \frac{2 k_2^2}{3 k_1^2} \right) \right].$$

Diese ist genügend genau u. gestattet die Verwendung von 30—40% der gemessenen Rk. Es ergeben sich folgende Werte für  $k_1$  ( $k_2$ ): *Bernsteinsäure* *dimethylester* 14,74 (1,526) *Bernsteinsäure* *diäthylester* 12,05 (1,253), *Glutarsäure* *dimethylester* 7,24 (1,123), *Glutarsäure* *diäthylester* 5,77 (0,902), *Adipinsäure* *dimethylester* 4,18 (0,844), *Adipinsäure* *diäthylester* 3,52 (0,704), *Pimelinsäure* *dimethylester* 2,09 (0,481), *Suberinsäure* *dimethylester* 1,24 (0,317), *Azelainsäure* *dimethylester* 0,82 (0,227). Mit Hilfe der in der 3. Mitt. u. dem übernächsten Ref. angegebenen Methode errechnet sich aus dem Verhältnis  $k_2/k_1$  (gegebenenfalls wurde als  $k$  das Mittel aus dem beim Methyl- u. dem beim Äthylester gefundenen Wert gewählt) der Abstand  $r$  zwischen dem Zentrum der Ladung im COO' u. dem mittleren Ort der Rk. des OH'-Ions an der Estergruppe (obige Mittelwertbildung, besagt, daß der Angriffspunkt nicht vom Alkyl der Estergruppe abhängt) für *Oxalsäure* zu 2,9, für *Malonsäure* zu 3,8 — diese beiden recht ungenauen Werte sind Daten der Literatur entnommen —, für *Bernsteinsäure* zu 5,62, für *Glutarsäure* zu 6,83, für *Adipinsäure* zu 8,30, für *Pimelinsäure* zu 9,57, für *Suberinsäure* zu 10,97, für *Azelainsäure* zu 12,38. — Überraschend ist die scharfe Übereinstimmung mit den Werten, die in der im nächsten Ref. wiedergegebenen Arbeit aus der ersten u. zweiten Dissoziationskonstanten der Säuren abgeleitet werden; Ausnahmen machen nur *Oxalsäure* u. *Malonsäure* (Differenz der Werte 0,47 bzw. 0,37 Å). Hier wie dort bestätigt sich also das Modell, das als Valenzwinkel 114° u. als Abstand zwischen dem zentralen C-Atom der Carboxylgruppe u. dem Punkt, von dem aus  $r$  gerechnet wird, 1,0 Å ansetzt. Gleichzeitig wird die in der vorstehend referierten 5. Mitt. aufgestellte logarithm. Beziehung zwischen Geschwindigkeit u. Energie für Rkk. in Lsg. bestätigt. — Aus der Tatsache, daß die Zickzackform der Ketten sich hier für Verb. ergibt, deren Endgruppen COO'— u. COOR sind, ebenso wie in der nachstehend referierten Mitt. für solche, deren Endgruppen beide COO' sind, obwohl letzterenfalls die elektrostat. Abstoßung viel größer ist, ergibt sich erneut, daß die Zickzackform nicht durch elektrostat. Kräfte, sondern durch eine besondere Eigentümlichkeit der Methylengruppe bedingt ist. Vf. beabsichtigt zu prüfen, ob dasselbe Ergebnis wie für die Lsg. auch für den von intermolekularen Kräften freien Gaszustand gilt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2170 bis 2179. Aug. London, Univ. College.)

BERGMANN.

**Richard Gane und Christopher Kelk Ingold**, *Elektrometrische Titrationskurven zweibasischer Säuren*. 4. Mitt. *Korrekturen für die Wechselwirkung zwischen Ionen und die Elektrostriktion des Lösungsmittels*. Die erste und zweite Dissoziationskonstante einiger  $\alpha,\omega$ -Paraffindicarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylmalonsäuren, symm. Di- und Tetraalkylbernsteinsäuren,  $\beta$ -Alkyl- und  $\beta,\beta$ -Dialkylglutarsäuren und cyclischer 1,1-Diessigsäuren. *Betrachtungen über den räumlichen Bau und die molekularen Dimensionen dieser Säuren in verdünnter wässriger Lösung*. (3. vgl. C. 1929. II. 2035.) Die Methode von BJERRUM zur Best. des Abstandes der beiden Carboxyle aus dem Verhältnis der ersten u. zweiten Dissoziationskonstante einer zweibas. Säure vernachlässigt in ihrer bisherigen Form die Fortpflanzung polarer Effekte durch die Kohlenstoffkette u. die lokale Verschiedenheit an verschiedenen Stellen des Mediums. Der erstereffekt, der nur bei einer Kette von weniger als 2 C-Atomen eine Rolle spielt, wird auch weiterhin vernachlässigt. Der zweite hingegen wird jetzt in Rechnung gesetzt, u. zwar sowohl die Wechselwrgk. zwischen Ionen, wie der Elektrostriktion des Lösungsm. — Der Wechselwrgk. von Ionen wird nicht durch geeignete Anwendung der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung Rechnung getragen, sondern auf einem empir. Wege: Die elektrometr. Titrationskurven werden für jede Säure bei verschiedenen Konz. bestimmt u. linear extrapoliert, also auf  $\mu = 0$  korrigiert. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten der  $k_1$  (nach der Leitfähigkeitsmethode erhalten) ist recht befriedigend. Gemessen wurde bei 25° (alle Werte auf  $\mu = 0$  korrigiert): *Oxalsäure*  $k_1 = 590 \times 10^{-4}$  ( $k_2 = 640 \times 10^{-7}$ ); *Malonsäure*  $14,9 \times 10^{-4}$  ( $28,3 \times 10^{-7}$ ); *Bernsteinsäure*  $0,641 \times 10^{-4}$  ( $33,3 \times 10^{-7}$ ); *Glutarsäure*  $0,453 \times 10^{-4}$  ( $30,0 \times 10^{-7}$ ); *Adipinsäure*  $0,382 \times 10^{-4}$  ( $38,7 \times 10^{-7}$ ); *Pimelinsäure*  $0,328 \times 10^{-4}$  ( $37,7 \times 10^{-7}$ ); *Suberinsäure*  $0,304 \times 10^{-4}$  ( $39,5 \times 10^{-7}$ ); *Azelainsäure*  $0,281 \times 10^{-4}$  ( $38,5 \times 10^{-7}$ ); *Methylmalonsäure*  $8,92 \times 10^{-4}$  ( $17,5 \times 10^{-7}$ ); *Äthylmalonsäure*  $10,3 \times 10^{-4}$  ( $14,7 \times 10^{-7}$ ); *Propylmalonsäure*  $10,1 \times 10^{-4}$  ( $14,3 \times 10^{-7}$ ); *Isopropylmalonsäure*  $11,4 \times 10^{-4}$  ( $13,2 \times 10^{-7}$ ); *Dimethylmalonsäure*  $6,83 \times 10^{-4}$  ( $8,72 \times 10^{-7}$ ); *Methyläthylmalonsäure*  $13,8 \times 10^{-4}$  ( $3,86 \times 10^{-7}$ ); *Diäthylmalonsäure*  $61,5 \times 10^{-4}$  ( $0,51 \times 10^{-7}$ ); *Äthylpropylmalonsäure*  $71,6 \times 10^{-4}$  ( $0,37 \times 10^{-7}$ ); *Dipropylmalonsäure*  $85,8 \times 10^{-4}$  ( $0,31 \times 10^{-7}$ );  $\alpha,\alpha'$ -*Dimethylbernsteinsäure*, F. 209°,  $1,70 \times 10^{-4}$  ( $11,6 \times 10^{-7}$ );

$\alpha,\alpha'$ -Dimethylbernsteinsäure, F. 129°,  $1,15 \times 10^{-4}$  ( $6,36 \times 10^{-7}$ );  $\alpha,\alpha'$ -Diäthylbernsteinsäure, F. 192°,  $2,33 \times 10^{-4}$  ( $3,97 \times 10^{-7}$ );  $\alpha,\alpha'$ -Diäthylbernsteinsäure, F. 129°,  $3,11 \times 10^{-4}$  ( $2,54 \times 10^{-7}$ ); Tetramethylbernsteinsäure  $3,19 \times 10^{-4}$  ( $0,52 \times 10^{-7}$ );  $\beta$ -Methylglutarsäure  $0,565 \times 10^{-4}$  ( $5,96 \times 10^{-7}$ );  $\beta$ -Äthylglutarsäure  $0,517 \times 10^{-4}$  ( $4,69 \times 10^{-7}$ );  $\beta$ -Propylglutarsäure  $0,487 \times 10^{-4}$  ( $4,11 \times 10^{-7}$ );  $\beta,\beta$ -Dimethylglutarsäure  $1,98 \times 10^{-4}$  ( $5,10 \times 10^{-7}$ );  $\beta,\beta$ -Methyläthylglutarsäure  $2,40 \times 10^{-4}$  ( $2,00 \times 10^{-7}$ );  $\beta,\beta$ -Diäthylglutarsäure  $2,38 \times 10^{-4}$  ( $0,75 \times 10^{-7}$ );  $\beta,\beta$ -Dipropylglutarsäure  $2,05 \times 10^{-4}$  ( $0,49 \times 10^{-7}$ ); Cyclopentan-1,1-diessigsäure  $1,66 \times 10^{-4}$  ( $2,58 \times 10^{-7}$ ); Cyclohexan-1,1-diessigsäure  $3,34 \times 10^{-4}$  ( $0,99 \times 10^{-7}$ ); Cycloheptan-1,1-diessigsäure  $2,78 \times 10^{-4}$  ( $1,10 \times 10^{-7}$ ). — Bzgl. der Elektrostriktion wird in der nachstehend referierten Arbeit das elektr. Potential eines Ions in einem polaren Lösungsm. als Funktion  $\psi(q, r)$  der Ladung  $q$  des Ions u. der Entfernung  $r$  des Feldpunktes von  $q$  dargestellt, u. nachgewiesen, daß das Potential eines zweiten Ions (Ladung  $q'$ ) im Felde des ersten dargestellt wird durch  $q'\psi(q, r)$ , wenn der Abstand nicht so klein ist, daß Wrkg. durch die C-Kette statthat. Unter Benutzung der BOLTZMANNschen Verteilungsfunktion ergibt sich an Stelle der BJERRUM-

schen Beziehung die neue ( $A$ )  $K_1/K_2 = 4e^{-\frac{q\psi(q, r)}{kT}}$ . Für die Paraffindicarbonsäuren ergeben sich so folgende  $r$ -Werte: Oxalsäure 3,37, Malonsäure 3,43, Bernsteinsäure 5,58, Glutarsäure 7,11, Adipinsäure 8,22, Pimelinsäure 9,43, Suberinsäure 11,07, Azelainsäure 12,03, wobei  $r$  zu definieren ist als Abstand zwischen den Punkten des dipolaren Ions, an denen die Ladungen vereinigt gedacht werden können. Vff. diskutieren, um diese Werte mit dem Modell vergleichen zu können, die Frage, ob ein veränderliches oder starres Modell anzunehmen ist. Für ein Modell, in dem die beiden COOH-Gruppen an einem lockeren Band sitzen, existiert ein  $r_{\text{Max}}$ . (größte Streckung des Bandes) u. ein  $r_{\text{Min}}$ . (bedingt durch das Volumen der Carboxyle). Obiger Gleichung, die einem starren Modell entspricht, analog erhält man hier:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4}{3} (r_{\text{max}}^3 - r_{\text{min}}^3) \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} e^{-\frac{q\psi(q, r)}{kT}} r^2 dr$$

u. durch Vergleich mit dem obigen Ausdruck:

$$\psi(q, r) = \frac{kT}{q} \log_e \left[ \frac{r_{\text{max}}^3 - r_{\text{min}}^3}{3} \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} e^{-\frac{q\psi(q, r)}{kT}} r^2 dr \right]$$

Unter bestimmten Annahmen über  $r_{\text{Min}}$ . kann man bei Kenntnis von  $\psi$  (vgl. nachstehendes Ref.) zusammengehörige Werte von  $r$  u.  $r_{\text{Max}}$ . berechnen. Es wird gezeigt, daß die spezielle Annahme bzgl.  $r_{\text{Min}}$ . ohne nennenswerte Bedeutung ist;  $r_{\text{Min}}$ . wird zu 3 Å angenommen. Trägt man die aus obigem  $r$  so erhaltenen  $r_{\text{Max}}$ . gegen die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf, so erhält man eine Gerade, aus der sich ein Anwachsen um 1,9 Å pro  $\text{CH}_2$  ergibt. Da das, wie gezeigt wird, für ein bewegliches Modell nur möglich wäre, wenn Verzerrung der Valenzen in eine Gerade u. ferner Dehnung um 20% ihrer ursprünglichen Länge keinen merklichen Einfluß auf die Energie des Mol. hätte, lehnen Vff. dieses Modell ab u. nehmen absol. Starrheit an. — Trägt man die oben angegebenen  $r$ -Werte gegen die Zahl  $n$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf, so erhält man eine Gerade mit der Gleichung  $10^8 r = 2,98 + 1,29 n$ . 1,29, die Zunahme pro  $\text{CH}_2$ , stimmt vorzüglich mit dem für lange Ketten im festen Zustand von MÜLLER (C. 1929. I. 192) u. für Dicarbonsäuren von CASPARI (C. 1929. I. 1560) beobachteten Wert (1,27) überein. Auch der sich ergebende Valenzwinkel von  $114^\circ$  entspricht den Erwartungen (vgl. INGOLD, Journ. chem. Soc., London 119 [1920]. 305). Da die effektive Ladung des  $\text{COO}'$ -Ions auf der Achse der  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}$ -Gruppierung liegend angenommen werden kann, ergibt sich ihr Abstand von dem zentralen C-Atom zu 1,00 Å. Mit diesen Werten, dem C—C-Abstand = 1,54 u. der Annahme von Zickzackketten ergeben sich für die Paraffindicarbonsäuren der Reihe nach folgende theoret.  $r$ -Werte: 3,54—4,26—5,87—6,84—8,36—9,43—10,88—12,04. Die Übereinstimmung ist bis auf die Malonsäure (Wrkg. durch die Kette) auf weniger als 2% genau. Aus der Tatsache, daß die Form der Moll. im festen Zustand u. in Lsg. ident. ist, folgern Vff., daß es nicht intermol. Kräfte sind, die die Starrheit des Modells bedingen, sondern daß letztere durch eine Eigentümlichkeit der  $\text{CH}_2$ -Gruppen hervorgerufen wird. Sie bleibt beim Tertiär- oder Quaternärwerden

vom C-Atom nicht erhalten, wie Vff. zeigen: Die nach Formel (A) berechneten Abstände  $r$  sind für die *substituierten Malonsäuren*: *Methylmalonsäure* 3,51, *Äthylmalonsäure* 3,44, *Propylmalonsäure* 3,42, *Isopropylmalonsäure* 3,38, *Dimethylmalonsäure* 3,40, *Methyl-äthylmalonsäure* 3,15, *Diäthylmalonsäure* 2,75, *Äthylpropylmalonsäure* 2,70, *Dipropylmalonsäure* 2,67. Die Reihenfolge ist bedingt durch die polaren Einflüsse der Alkyle u. entspricht in ihrer Verschiebung gegenüber der aus der Theorie der Valenzwinkelablenkung sich ergebenden Reihe der Erwartung, wie in der 3. Mitt. schon gezeigt wurde. — Solche polaren Effekte fallen bei den *substituierten Bernsteinsäuren* ganz weg. Die Tatsache, daß alle Abstände (*Dimethylbernsteinsäure* F. 209° 3,87, F. 129° 3,80; *Diäthylbernsteinsäure* F. 192° 3,40, F. 129° 3,32, *Tetramethylbernsteinsäure* 3,07) kleiner sind als bei der unsubstituierten Bernsteinsäure, zeigt, daß hier die aus dem Zickzackmodell der Bernsteinsäure sich ergebende *trans*-Struktur nicht innegehalten wird. Außerdem spielt die Valenzablenkung eine Rolle. Für die *substituierten Glutarsäuren* werden folgende  $r$ -Werte aus den Messungen berechnet:  $\beta$ -*Methylglutarsäure* 4,06,  $\beta$ -*Äthylglutarsäure* 3,99,  $\beta$ -*Propylglutarsäure* 3,97, *Di*- $\beta$ -*methylglutarsäure* 3,58,  $\beta$ , $\beta$ -*Methyläthylglutarsäure* 3,33, *Diäthylglutarsäure* 3,12, *Dipropylglutarsäure* 3,12, *Cyclopentandiessigsäure* 3,45, *Cyclohexandiessigsäure* 3,16, *Cycloheptandiessigsäure* 3,20. Auch hier sind durch die Substitution die Carboxyle erheblich stärker genähert als im Zickzackmodell; ferner ist auch hier Valenzwinkelablenkung deutlich. Sie entspricht vollständig der dynam. Form dieser Theorie (INGOLD u. THORPE, C. 1928. II. 729), wie sie sich z. B. aus den Ringschließungsrkk. der genannten Säuren ergeben hat. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2153—69. Aug. London, Univ. College.) BERGMANN.

**Christopher Kelk Ingold**, *Betrachtungen über die elektrischen und mechanischen Zustände in der Nachbarschaft eines gelösten Ions*. Vf. berechnet den Einfluß der um ein gel. Ion durch Anziehung orientierten Lösungsm.-Moll. auf die lokalen elektr. u. mechan. Eig. des Mediums, u. zwar zunächst das Potential  $\Phi$  in der Umgebung eines Ions (Ladung  $q$ ) u. daraus die wechselseitige potentielle Energie zweier benachbarter Ionen. Er nimmt zunächst den Idealfall an, daß das Solvens unassoziert u. unkompressibel ist, sowie daß seine Moll. u. das lokale innere Feld isotrop sind (die Überlegung wird für W. durchgeführt.) In der DEBYESchen Gleichung für das Dipolmoment  $\mu$  (1)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \left( \gamma - \frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (1) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N \gamma}{3} \quad (2)$$

ist bekanntlich  $\gamma$  mit dem Brechungsindex für unendlich lange Wellen verknüpft (2). Man kann  $\gamma$  wenigstens aus den experimentellen Daten für den W.-Dampf errechnen (theoret. nicht absolut einwandfrei). Das „wirksame“ Dipolmoment  $\mu$  läßt sich nicht analog angeben; es kann gewonnen werden durch Verknüpfung von (1) mit experimentellen Daten für die Fl. Doch muß es — wenigstens in der strengen Theorie — als Funktion der Dichte  $\rho$ , nicht als Konstante betrachtet werden. Um der Anisotropie des W. Rechnung zu tragen, muß die Funktion, die die Stärke  $J$  der Polarisation mit der F des inneren Feldes verknüpft, verallgemeinert werden, indem die Dipolachse u. zwei andere (alle senkrecht aufeinander) als Hauptachsen der Polarisierbarkeit behandelt werden ( $a, b, c$  die Koeffizienten der Polarisierbarkeit) (3), wobei  $\vartheta$  der

$$J = \nu \frac{\iint e^{\frac{\mu F}{KT} \cos \vartheta + \frac{F^2}{2KT} f(a b c \vartheta \varphi)} \left\{ \mu \cos \vartheta + F f(a b c \vartheta \varphi) \sin \vartheta d \vartheta d \varphi \right\}}{\iint e^{\frac{\mu F}{KT} \cos \vartheta + \frac{F^2}{2KT} f(a b c \vartheta \varphi)} \sin \vartheta d \vartheta d \varphi} \quad (3)$$

Winkel zwischen Dipolachse u. Feldrichtung,  $\varphi$  eine Länge im Mol. längs derselben Achse u.  $f(a, b, c, \vartheta, \varphi) = a \cos^2 \vartheta + b \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + c \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi$ .  $\nu$  ist die Zahl der Moll. pro cm. Unter Berücksichtigung einiger Überlegungen von GANS (Ann. Phys. 65 [1921]. 97) läßt sich folgende zweite Näherung für (3) angeben (4), die aber

$$J = \nu \left[ \left\{ \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right\} F + \left\{ \frac{(a-b)^2 + (b-c)^2 + (c-a)^2}{45KT} + \frac{2(2a-b-c)\mu^2}{45k^2T^2} - \frac{\mu^4}{45K^3T^2} \right\} F^3 \right] \quad (4)$$

nur benutzt werden muß für sehr geringe Entfernungen von dem betrachteten Ion. Für größere genügt die für die ursprüngliche  $J$ - $F$ -Beziehung (5) sich ergebende zweite

$$J = \nu \left\{ \gamma F + \mu \left( \cos \frac{\mu F}{KT} - \frac{KT}{\mu F} \right) \right\} \quad (5) \quad J = \nu \left[ \left\{ \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right\} F - \frac{\mu^4}{45K^3T^3} F^3 \right] \quad (6)$$

Näherung (6), die den an sich geringen Einfluß der Anisotropie des elektr. Feldes vernachlässigt. — Nunmehr wird zunächst die Erhöhung des Binnendrucks berücksichtigt,

die durch die Anziehung der orientierten Wasserdipole durch das Ion zustandekommt. Diese Erhöhung kann durch die Gleichung (7) wiedergegeben werden, wo  $D$  die Induktion,

$$\sigma = e \int_0^{\rho} p^{\beta} d\rho \quad (8) \quad \nu = \sigma N \rho / M \quad (8a)$$

$$p = \frac{9}{2\pi r^2} \int_r^{\infty} \frac{D-E}{dD/dE} \cdot \frac{dr}{r} \quad (7) \quad \frac{4}{3} \pi \nu \gamma = \frac{58,88 + 128,0 (\sigma - 1)}{196,9 + 266,0 (\sigma - 1)} \quad (9)$$

$E$  die elektr. Gesamtstärke ist. Verknüpft man diese Gleichung mit der Definitions-gleichung der Kompressibilität  $\beta$  u. bezeichnet  $\sigma$  die Dichte als Multiplum der Dichte bei niedrigen Drucken, so ergibt sich (8), woraus sich für  $\nu$  der ortsvariable Ausdruck (8a) ableiten läßt. (In einer Tabelle werden numer. Werte für  $\beta$  u.  $\sigma$  angegeben.) — Weiterhin wird berücksichtigt, daß  $\gamma$  u.  $\mu$  nicht Konstanten sind, sondern von der Dichte u. damit von der Entfernung von einem Ion abhängen. Vf. leitet die entsprechenden Funktionen aus den Druckkoeff. des Brechungsindex u. der DE. ab.  $\partial n_{\infty} / \partial p$  wird gleich dem zu  $15 \cdot 36 \times 10^{-12}$  bekannten  $\partial n_D / \partial p$  gesetzt. Es wird folgende Gleichung für  $\gamma$  angegeben (9), wo  $\nu$  u.  $\sigma$  aus (8a) u. (8) zu entnehmen sind, u. für  $\mu$  (10), wobei  $\nu$ ,  $\sigma$  u.  $\gamma$

$$\frac{4\pi\nu}{9KT} \mu^2 = \frac{77,1 + 177(\sigma - 1)}{80,1 + 180(\sigma - 1)} - \frac{4}{3} \pi \nu \gamma, \quad (10)$$

nach (8), (8a) u. (9) zu berechnen sind. — Zur numer. Auswertung wird ein Näherungs-

$$E = \frac{1 - \frac{4}{3} \pi \nu \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right)}{1 + \frac{8}{3} \pi \nu \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right)} \frac{q}{r^2} + \frac{4\pi\nu}{45K^3T^3} \frac{\mu^4}{r^5} \frac{q^3}{r^5} \quad (11)$$

$$\Phi = \frac{1 - \frac{4}{3} \pi \nu \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right)}{1 + \frac{8}{3} \pi \nu \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right)} \frac{q}{r} + \frac{\frac{4}{5} \pi \nu \cdot \frac{\mu^4}{45K^3T^3}}{\left[ 1 + \frac{8}{3} \pi \nu \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3KT} \right) \right]^2} \frac{q^3}{r^5} \quad (12)$$

verf. benutzt, das  $E$  als  $E(r)$  liefert u. mit Hilfe der grundlegenden Beziehung  $\Phi = - \int_r^{\infty} E dr$  auch  $\Phi$  (11) (12). Für  $r \approx 12 \times 10^{-8}$  lassen sich  $E$  u.  $\Phi$  bzw. durch die numer. Gleichungen:

$$E = \frac{6,112 \times 10^{-12}}{r^2} + \frac{6,839 \times 10^{-41}}{r^5}; \quad \Phi = \frac{6,112 \times 10^{-2}}{r} + \frac{1,368 \times 10^{-41}}{r^5}$$

darstellen, für  $r \leq 12 \times 10^{-8}$  wird eine tabellar. Übersicht über  $\gamma$ ,  $\sigma$ ,  $E$  u.  $\Phi$  gegeben. Die so erhaltenen  $\Phi$ -Werte sind auch einzusetzen für  $\psi(q, r)$  in der Gleichung für die potentielle Energie eines zweiten Ions der Ladung  $q'$  im Felde des ersten:

$$W = q' \psi(q, r) \quad (13)$$

Es wird gezeigt, daß  $W$  zwar eine unendliche Reihe darstellt, daß aber alle Glieder außer dem ersten ohne Fehler zu vernachlässigen sind (mit steigendem  $r$  wird jedes Glied schneller kleiner als das vorhergehende), solange  $r$  nicht zu klein ist. Auf diesen Fall dürfen aber die Überlegungen überhaupt nicht angewandt werden, weil die Möglichkeit innerer Fortpflanzung polarer Wrkgg. in dem das elektr. Feld erzeugenden Ion ganz außer acht gelassen worden ist. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2179—90. Aug. London, Univ. Coll.)

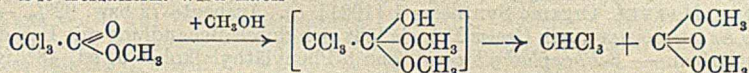
BERGMANN.

**Hans Meerwein und Heinz Sönke**, *Untersuchungen über die Ring-Kettenautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen*. Die von MEERWEIN u. HINZ (C. 1931. I. 757) vorgeschlagene cycl. Formel des durch Einw. von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  auf Monotrichloracetylglykol entstehenden Äthers I konnte durch Darst. des isomeren acyl. Methyläthers II aus Trichloracetylchlorid u. Glykolmonomethyläther erhärtet werden. Im Gegensatz zu I wird II, wie alle Trichloressigester schon in der Kälte durch W. u. verd. Alkali verseift. Die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe in I ließ sich durch Erhitzen mit anderen Alkoholen in Ggw. von HCl unter Bldg. von  $\text{CH}_2\text{OH}$  durch andere Alkoxygruppen ersetzen; bei acyl. Formulierung müßten einfache Trichloressigester neben Methylglykol entstehen. Während das Monotrichloracetylglykol mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  demnach als cycl. Orthosäurederiv. reagiert, vermag es andererseits sich auch in der acyl. Form umzusetzen: mit W. oder verd. NaOH tritt schon in der Kälte Verseifung zu  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$  u. Glykol ein; mit  $\text{NH}_3$  in Chlf. entsteht  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CONH}_2$  neben Glykol; mit Acetylchlorid wird glatt Acetyltrichloracetylglykol,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3$  gebildet, das sich leicht zu

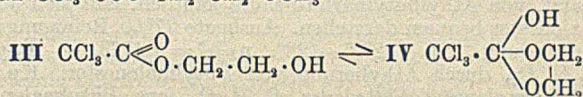
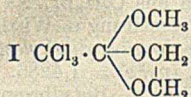
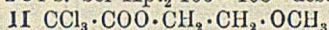


$\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$  u. Glykolmonoacetat verseifen läßt, im übrigen auch aus Trichloracetylchlorid u. dem letzteren dargestellt wurde; mit  $\text{SOCl}_2$  entsteht der *Trichloressigsäure- $\beta$ -chloräthylester*,  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , dessen Konst. durch Verseifung zu  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$  u. Äthylenchlorhydrin, sowie durch Synthese aus Trichloracetylchlorid u. dem letzteren bewiesen wurde. Vff. nehmen daher für das fl. *Trichloracetylglykol* ein Gleichgewicht der tautomeren Formen III u. IV an. Durch den Nachweis dieser Ring-Kettentaotomerie ist der Mechanismus der Acylwanderung im Sinne E. FISCHERS (C. 1920. III. 823) bewiesen.

Der von HIBBERT u. GREIG (C. 1931. I. 3666) aus dem therm. Zerfall des *Trichloracetylglykols* in Ggw. von Pyridin in Chlf. u. Kohlensäureäthylenester gezogene Schluß, die Verb. existiere nur in der cycl. Form, ist nicht berechtigt, da Vff. fanden, daß auch Trichloressigester einwertiger Alkohole in alkoh. Lsg. in Ggw. von Alkalialkoholat oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Chlf. u. Kohlensäureester zerfallen. Auch hierbei tritt — aber nur teilweise — Bldg. eines Orthosäurederiv. ein, denn die alkoh. Lsgg. reagieren lebhaft mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Die Zerfallsrk. wird nach



formuliert. Im Gegensatz zu HIBBERT u. GREIG fanden Vff., daß *Trichloracetylglykol* im Jenaer Glaskolben unzers. bei  $\text{Kp.}_2$  106—108° dest.



Versuche. *Monotrichloracetylglykolmethyläther*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$  (II). Öl von esterartigem Geruch.  $\text{Kp.}_{10}$  92—93°, E. 14,6—14,8°. — *Acetyltrichloracetylglykol*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$ ,  $\text{Kp.}_{11}$  122°. — *Trichloressigsäure- $\beta$ -chloräthylester*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_4$ . Aus Trichloracetylglykol u.  $\text{SOCl}_2$  (vgl. dagegen HIBBERT u. GREIG, l. c.) oder Trichloracetylchlorid u. Äthylenchlorhydrin,  $\text{Kp.}_{10}$  97°. — *Orthotrichloressigsäureäthylen- $n$ -propylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3$ . Durch Umesterung des erneut nach MEERWEIN u. HINZ (l. c.) dargestellten Methyläthers I mit Propylalkohol in Ggw. von HCl. Öl von schwach pfefferminzartigem Geruch,  $\text{Kp.}_{12}$  128—130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2375—81. 14/10. 1931. Marburg, Chem. Inst.) BERSIN.

Roger Dolique, *Über die Beziehungen zwischen der ultravioletten Absorption und der Struktur einiger Essigsäure- und Malonsäurederivate*. Vers., die ultraviolette Absorption isomerer prim. u. tert. Alkohole mit den Formeln  $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_m\cdot\text{CH}_3$  u.  $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_m\cdot\text{CH}_3$  zu vergleichen, führten nicht zum Ziel. Es gelang nicht, die Alkohole in opt. reiner Form darzustellen; außerdem stellte sich heraus, daß die  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Gebiet zwischen 2500 u. 2200 Å nicht als Chromophor angesehen werden kann. Durch Einführung einer Phenylgruppe wird zwar die Absorption näher an das leichter zugängliche Spektralgebiet herangeschoben, doch ist die Reinigung der Materialien ebenso schwierig wie bei den aliph. Alkoholen. Vf. stellte sich daraufhin die Aufgabe, die Beziehungen zwischen der Absorption u. der Struktur von Verb. mit 2 durch eine C-Kette getrennten Chromophoren A u. B zu untersuchen; besonders war zu ermitteln, von welcher Kettenlänge ab die gegenseitige Beeinflussung der beiden Chromophore A u. B in Verb.  $\text{A}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{B}$  aufhört. Zu diesem Zweck wurden Malonsäure- u. Essigsäurederiv. der allgemeinen Formeln  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2\cdot[\text{CH}_2]_m\cdot\text{CH}_3$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\cdot[\text{CH}_2]_m\cdot\text{CH}_3$  dargestellt. Bei diesen Verb. ist bekannt, daß die Absorption durch die Entfernung der Chromophoren  $\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{CO}_2\text{R}$  beeinflusst wird, doch liegen außer Vers. von RAMART-LUCAS u. Mitarbeitern (C. 1930. I. 978. II. 356. 1498) noch keine systemat. Unters. darüber vor. Vf. untersuchte die Absorptionsspektren der Säuren, der Na-Salze u. Ester in A., die der Na-Salze außerdem in W. (Kurven u. Vergleichstabellen s. Original). Die Chromophore  $\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{CO}_2\text{R}$  beeinflussen sich bei direkter Nachbarschaft sehr stark; die selektive Absorption kann völlig verschwinden. Phenylbutylmalonsäure zeigt keine Bzl.-Banden. Der Einfluß wird bei zunehmender Entfernung rasch geringer; sobald die Chromophore durch mehr als 3 C-Atome getrennt sind, verändern sich die Absorptionskurven nicht mehr in gleicher Richtung. Die Absorptionskurven der Salze liegen etwas weiter im Ultraviolett, als die der Säuren. Die Ester haben fast die gleiche

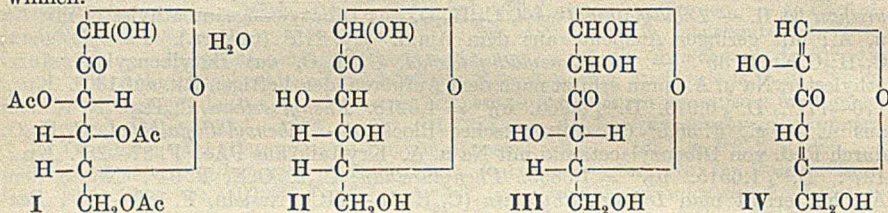
Absorption wie die Säuren. Die Dicarbonsäuren haben fast dieselben Maxima wie die Monocarbonsäuren; die Minima liegen bei den Dicarbonsäuren etwas höher. — Die von V. MEYER u. JACOBSON (Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. 1<sup>2</sup>, S. 347) angegebene Erklärung für die Bldg. von Dialkylmalonestern bei der Monoalkylierung steht im Widerspruch mit einigen experimentellen Befunden. Wenn man die Bldg. von Dialkylmalonestern möglichst ausschließen will, muß man Malonester, Na u. Alkylhalogenid im Verhältnis 2 : 1 : 1 anwenden. Bei der Darst. der mit einem aliph. u. einem fettaromat. Rest substituierter Malonester führt man den fettaromat. Rest zweckmäßig zuerst ein. Zur Verseifung der disubstituierten Malonester genügt längeres Kochen mit der 4-fachen theoret. Menge einer 15%ig. Lsg. von KOH in 90%ig. A.; Ester, in denen die CO<sub>2</sub>R-Gruppen neben C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> stehen, können dabei teilweise decarboxyliert werden.

V e r s u c h e. Die Alkylierungen wurden meist mit den Bromiden (nicht mit den Jodiden) ausgeführt. Käufliches *Butylbromid* bestand in manchen Fällen teilweise, einmal sogar vollständig aus Isobutylbromid. Darst. aus Butylalkohol nach FOURNIER (Bull. Soc. chim. France [3] 35 [1906]. 621) oder mit 48%ig. HBr u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (KAMM u. MARVEL, Organic Syntheses 1 [1921]. 5). Ausbeute 72 bzw. 92%. — Käufliche HBr ist meistens gelb (freies Br), sie läßt sich durch Behandlung mit H<sub>2</sub>S oder mit Hg entfärben. — *β-Phenyläthylbromid*, aus *β-Phenyläthylalkohol* u. sd. 48%ig. HBr. Ausbeute 81%. Kp.<sub>18</sub> 100°. Riecht stechend, reizt etwas zu Tränen. — *γ-Phenylpropylbromid*, aus *γ-Phenylpropylalkohol* u. sd. 48%ig. HBr. Ausbeute ca. 78%. Kp.<sub>12</sub> 110°. — *Butylmalonsäurediäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, ist als Zwischenprod. für die Darst. von Äthylbutylbarbitursäure käuflich, läßt sich aber auch aus C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, Na u. Malonester bequem darstellen. Ausbeute 77%. Reinigung durch Verseifung u. Wiederveresterung. Kp.<sub>13</sub> 127,5—128°. n<sub>D</sub><sup>23,2</sup> = 1,4223. — *Äthylbutylmalonsäurediäthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, durch Äthylierung von Butylmalonester. Kp.<sub>13</sub> 128°. n<sub>D</sub><sup>23,2</sup> = 1,4286. — *Dibutylmalonsäurediäthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, aus Butylmalonester, Na u. Butylbromid. Kp.<sub>13</sub> 151—152°. D.<sub>4</sub> 0,9643, n<sub>D</sub><sup>23,2</sup> = 1,4327. — *Butylphenylmalonsäurediäthylester*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus Phenylmalonester, Na u. Butylbromid. Ausbeute 58%. D.<sub>19,4</sub> 1,038. n<sub>D</sub><sup>19,4</sup> = 1,4881. — *Butylbenzylmalonsäurediäthylester*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, durch Benzilylierung von Butylmalonester (Ausbeute 45%) oder durch Butylierung von Benzylmalonester (60%) bei Anwendung von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J. Reinigung durch Verseifung u. Wiederveresterung. Kp.<sub>15</sub> 187°. D.<sub>19,4</sub> 1,0262. n<sub>D</sub><sup>19,4</sup> = 1,4850. — Bei der Darst. von *Benzylmalonester* (FITZIG u. RÖDERS, LIEBIGS Ann. 256 [1890]. 91) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von gut getrocknetem A. u. von 2 Mol Malonester auf 1 Mol Benzylchlorid auf 87% erhöhen. Kp.<sub>22</sub> 195°. — *Butyl-β-phenyläthylmalonsäurediäthylester*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, aus Butylmalonester, Na u. *β-Phenäthylbromid* oder aus *β-Phenäthylmalonester*, Na u. Butylbromid (50%). Kp.<sub>15</sub> 203°, Kp.<sub>17</sub> 205°. D.<sub>19,2</sub> 1,0146, n<sub>D</sub><sup>19,2</sup> = 1,4817. — *β-Phenäthylmalonsäurediäthylester*, aus Na-Malonester u. *β-Phenäthylbromid*. Kp.<sub>15</sub> 184 bis 185°. Daneben *Di-β-phenäthylmalonsäurediäthylester*, Kp.<sub>13</sub> 248°. — *Butyl-γ-phenylpropylmalonsäurediäthylester*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus Butylmalonester oder aus *γ-Phenylpropylmalonester*, Kp.<sub>14</sub> 195—197°. — *Dibenzylmalonsäurediäthylester*, aus Benzylmalonester, Na u. Benzylchlorid, besser aus Malonester, Na u. Benzylchlorid ohne Isolierung des Monobenzylderiv. Ausbeute 75%. Kp.<sub>22</sub> 238°. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5308. — Durch Verseifung der Diäthylester mit alkoh. KOH oder NaOH wurden hergestellt: *Äthylbutylmalonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 116°. *Dibutylmalonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 163° (MAQUENNEScher Block); *Butylphenylmalonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus A., F. 153° (neben Butylphenylessigsäure, Kp.<sub>20</sub> 182—183°). *Butylbenzylmalonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Prismen aus A., F. 104,5°. *Butyl-β-phenäthylmalonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle, F. 139°, l. in sd. W. zu 0,5%; gegen Lackmus zweibas., gegen Phenolphthalein einbas. *Butyl-γ-phenylpropylmalonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle, F. 137,5—138°. L. in sd. W. zu 0,25%. Verhält sich bei der Titration wie die vorige Verb. *Dibenzylmalonsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus A., F. 174°. — Durch Erhitzen der Dialkylmalonsäuren auf ca. 50° über dem F. liegende Temp. wurden erhalten: *Äthylbutylessigsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>750</sub> 222°, Kp.<sub>18</sub> 131°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4263. *Dibutylessigsäure*, Kp.<sub>15</sub> 149°. n<sub>D</sub><sup>17,4</sup> = 1,4345. *Butylphenylessigsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, auch durch Hydrolyse von Butylphenylacetonitril mit alkoh. KOH. Kp.<sub>19</sub> 182°, Kp.<sub>20</sub> 182—182,5°. D.<sub>19,4</sub> 1,0225. n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,5071. *Butylbenzylessigsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 179°. D.<sub>4</sub> 1,0214, D.<sub>18,4</sub> 1,0093. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5030. *Butyl-β-phenäthylessigsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>17</sub> 201—202°, Kp.<sub>28</sub> 238—239°; wird nur durch Dest. unter 1/4 mm (158 bis 159°) völlig rein erhalten. D.<sub>23,5</sub> 0,9775. n<sub>D</sub><sup>23,5</sup> = 1,5005. *Butyl-γ-phenylpropylmalonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>19</sub> 215°; erstarrt beim Aufbewahren zu Krystallen, F. 38°. *Dibenzyl-*

*essigsäure*,  $C_{16}H_{16}O_2$ , F. 91° (MAQUENNEScher Block) nach 10-maliger Krystallisation aus A. — *Butylphenylacetonitril*, durch Umsetzung von Benzolcyanid mit  $NaNH_2$  u. mit Butylbromid. Kp.<sub>20</sub> 151,5—152,5°. — *Äthylbutylessigsäureäthylester*,  $C_{10}H_{20}O_2$ , aus der Säure mit A. u.  $H_2SO_4$ . Kp.<sub>756</sub> 188°. D.<sub>22,4</sub> 0,8583.  $n_D^{22} = 1,4138$ . *Dibutylessigsäureäthylester*,  $C_{14}H_{24}O_2$ , Kp.<sub>752</sub> 218°, Kp.<sub>18</sub> 110°. D.<sub>21,5</sub> 0,8590.  $n_D^{21,5} = 1,4218$ . *Butylbenzylessigsäureäthylester*,  $C_{15}H_{22}O_2$ , Kp.<sub>16</sub> 156°, Kp.<sub>756</sub> 274°. D.<sub>4</sub> 0,9754. D.<sub>20,4</sub> 0,9594.  $n_D^{23,5} = 1,4826$ . *Dibenzylessigsäureäthylester*,  $C_{18}H_{20}O_2$ , Kp.<sub>18</sub> 202°. D.<sub>19,4</sub> 1,0446.  $n_D^{19} = 1,5387$ . — *Äthylbutylessigsäurebenzylester*,  $C_{15}H_{22}O_2$ , aus der Säure durch Umsetzung mit  $SOCl_2$  u. Benzylalkohol. Kp.<sub>13</sub> 150°. D.<sub>19,4</sub> 0,9647.  $n_D^{19} = 1,4909$ . *Dibutylessigsäurebenzylester*,  $C_{17}H_{20}O_2$ . Kp.<sub>15</sub> 177°. D.<sub>19,4</sub> 0,9586.  $n_D^{19} = 1,4897$ . *Butylbenzylessigsäurebenzylester*,  $C_{20}H_{24}O_2$ . Kp.<sub>16</sub> 222—223°, Kp.<sub>28</sub> 234—236°. D.<sub>20,4</sub> 1,0185.  $n_D^{20} = 1,5279$ . *Dibenzylessigsäurebenzylester*,  $C_{22}H_{22}O_2$ . Nadeln aus verd. A., F. 81°. — *Äthylbutylacetamid*,  $C_8H_{17}ON$ , aus Äthylbutylessigsäure mit  $SOCl_2$  u.  $NH_3$ . F. 102°. *Dibutylacetamid*,  $C_{10}H_{21}ON$ , Nadeln aus A., F. 134,5° (korr.). Sublimiert bei 100—110°. Verh. gegen verseifende Mittel s. Original. *Butylbenzylacetamid*,  $C_{13}H_{15}ON$ , Nadeln aus W., F. 101°. *Dibenzylacetamid*,  $C_{16}H_{17}ON$ , Nadeln, F. 129,5° (MAQUENNEScher Block). — *Äthylbutyläthylalkohol*,  $C_8H_{15}O$ , durch Red. von Äthylbutylessigsäureäthylester mit Na u. absol. A. Kp.<sub>758</sub> 180°, Kp.<sub>27</sub> 96—97°, Kp.<sub>18</sub> 89—90°. Das *Phenylurethan* ist fl. — *Dibutyläthylalkohol*,  $C_{10}H_{22}O$ , aus Dibutylessigsäureäthylester mit Na u. A.; mit geringer Ausbeute aus dem Amid. Kp. 215° (unkorr.). *Phenylurethan*,  $C_{17}H_{27}O_2N$ , F. 39°. — *Butylbenzyläthylalkohol*,  $C_{13}H_{25}O$ , aus Butylbenzylessigsäureäthylester, Na u. A.; man erhitzt nach dem Aufhören der heftigen Rk. auf 130°. Kp.<sub>27</sub> 170—171°. D.<sub>4</sub> 0,970. D.<sub>20,4</sub> 0,950.  $n_D^{20} = 1,5218$ . *Phenylurethan*,  $C_{20}H_{25}O_2N$ , Nadeln aus Ä. + Lg., F. 55,5° (MAQUENNEScher Block). — *Dibenzyläthylalkohol*,  $C_{16}H_{18}O$ , durch Red. von Dibenzylacetamid mit Na u. A. Krystalle aus Pae. F. 27—28°. Kp.<sub>10</sub> 197°. D.<sub>20,4</sub> 1,0515.  $n_D^{20} = 1,5890$ . *Phenylurethan*,  $C_{23}H_{23}O_2N$ , F. 94°. Neben dem Alkohol erhält man *Dibenzyläthylamin* ( $C_{16}H_{19}N + HCl$ ), Nadeln, F. 189—190°, *Benzoylverb.*  $C_{23}H_{23}ON$ , F. 104°. — *Methyläthylbutylcarbinol*  $C_8H_{18}O$ , aus Methyläthylketon u.  $n-C_4H_9MgBr$ , Kp.<sub>27</sub> 79—80°. *Methyldibutylcarbinol*  $C_{10}H_{22}O$ , aus Äthylacetat u.  $n-C_4H_9MgBr$ , Kp.<sub>30</sub> 108°, Kp.<sub>22</sub> 102°,  $n_D^{23,5} = 1,4337$ . *Methylbutylcarbinol*  $C_{13}H_{26}O$ , aus Methylbenzylketon u.  $n-C_4H_9MgBr$ , Kp.<sub>27</sub> 155°, Kp.<sub>18</sub> 144°. D.<sub>4</sub> 0,9644. D.<sub>20,4</sub> 0,9509.  $n_D^{20} = 1,5061$ . Gibt kein Phenylurethan. *Methyldibenzylcarbinol*,  $C_{16}H_{18}O$ , aus Äthylacetat u.  $C_6H_5CH_2MgCl$ . Kp.<sub>15</sub> 182°. D.<sub>4</sub> 1,0462. D.<sub>20,4</sub> 1,0287.  $n_D^{20} = 1,5692$ . — Theoret. über die bei den einzelnen Rkk. erhaltenen Ausbeuten s. Original. (Ann. Chim. [10]. 15. 425—521. Mai/Juni 1931. Paris, Sorbonne.) OSTERTAG.

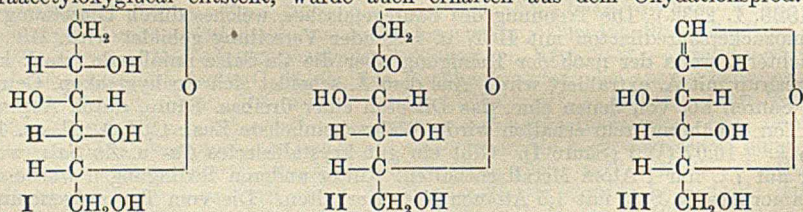
**H. Kiliani**, *Einwirkung von Cyankalium auf mannozuckersaures Kalium*. (Vgl. C. 1928. I. 2932.) Die Trennung des Säuregemisches, welches durch Umsetzung von Mannozuckersäuredilacton mit  $HCN$  u. folgender Verseifung gebildet wird, läßt sich erleichtern, wenn der nach der Reinigung über die Cu-Salze anfallende, stark konz. Säuresirup mit Ä. extrahiert wird. Aus dem Ä. scheidet sich ein hygroskop. Gemisch von Säuren ab, von denen eine, das Dilacton einer dreibas. Säure, durch Abpressen auf Ton annähernd rein erhalten wird. Wahrscheinlichste Zus.:  $C_7H_6O_8$ , F. ca. 170°,  $[\alpha]_D = +10,07$  (W.) (Säure I). Gibt ein gut krystallisiertes Ca- u. Zn-Salz, welche aber auf 7 C nur 1 Atom Metall enthalten. Unter anderen Bedingungen wurde auch ein amorphes Ca-Salz mit 1,5 Atomen Metall erhalten. Die vom Ton aufgenommene sirupöse Säurefraktion II gibt ein wl., amorphes Ca-Salz derselben Zus. Die Säuren I u. II können keine Spiegelbilder sein, denn das aus der Rohsäure gewonnene Ca-Salzgemisch zeigt in verd.  $HCl$   $[\alpha]_D = +43,56^\circ$ . Säure II dreht also stärker als Säure I. Daß die Säuren nicht ident. sind mit der durch Oxydation von Lävulosecarbonsäure erhaltlichen Tricarbonsäure, wird nochmals bestätigt. Bei der Red. des Säuregemisches I u. II wird unter anderem *Adipinsäure* gebildet. Die danach stattfindende Abspaltung von 1 Mol  $CO_2$  läßt darauf schließen, daß die Säure I oder II die Malonsäuregruppe enthält. Auch das Säuregemisch I + II spaltet in sd. 50%/ig. wss. Lsg. langsam  $CO_2$  ab. Die Lsg. enthält danach weder Mannozuckersäure, noch Zuckersäure, gibt aber ein wl., krystallin. Ca-Salz  $C_6H_8O_7Ca + H_2O$ ,  $[\alpha]_D = +11,46^\circ$  (verd.  $HCl$ , ber. auf  $C_6H_8O_7$ ). — Das Dilacton der Mannozuckersäure,  $C_6H_8O_6 + 2 H_2O$ , löst sich leicht in  $CH_3OH$ , krystallisiert aber daraus spontan in Nadeln oder herben Säulen der gleichen Zus. (Dimorphie). In A. ist es dagegen wl., verklebt u. läßt keine Neubldg. von Krystallen erkennen. — In einem Anhang gibt Vf. eine neue Erklärung für die Wirkungsweise des  $NH_3$  bei der Kondensation von Zuckern mit  $HCN$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2018—26. 16/9. 1931. Freiburg i. Br., Univ.) OHLE.

**Kurt Maurer und Werner Petsch**, *Krystallisierte Acetate des Glucosons und ihre Umwandlungsprodukte*. (Vgl. C. 1931. I. 1903.) Vff. konnten nennmehr durch Umsetzung des Chloradditionsprod. von Tetracetyloxyglucal mit Na-Bicarbonat (statt  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) neben dem früher beschriebenen Tetraacetylglucosonhydrat auch ein *Triacetylglucosonhydrat* (I) krystallisiert gewinnen. Ob das überschüssige  $\text{H}_2\text{O}$  als Krystallwasser vorhanden oder chem. gebunden ist, bleibt offen. I gibt mit Phenylhydrazin bei Zimmertemp. Glucosazon. Schon Pyridin allein spaltet aus I sowie aus Tetraacetylglucosonhydrat 1 bzw. 2 Mol Essigsäure ab unter Bldg. von *Diacetylkojisaure*. Dementsprechend verhalten sich die beiden Verb. bei der Best. der OH-Gruppen nach Tschugajew-Zerewitinow in Pyridin. I gibt 5 Mol  $\text{CH}_4$ , das wasserfreie Triacetylglucoson 3 Mol  $\text{CH}_4$  u. das Tetracetylglucoson 4 Mol  $\text{CH}_4$ . Bei Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsm. verhalten sich dagegen die Glucosonacetate der Theorie entsprechend. Die Umlagerung von Glucoson in Kojisäure wäre daher durch die Formeln II bis IV wiederzugeben. Der Übergang von I in das Diacetat von IV erfordert alsdann eine Acetylwanderung vom  $\text{C}_3$  zum  $\text{C}_2$ . Verseift man die Glucosonacetate nur mit einem geringen Überschuß verd.  $\text{NaOH}$ , so entsteht nur Glucoson, identifiziert als Glucosazon. Unter anderen Bedingungen lassen sich jedoch andere Osazone gewinnen.



Versuche. *Triacetylglucosonhydrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ , aus Chlf. mit PAe. Krystalle vom F.  $76^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +104,2^\circ \rightarrow +84,2^\circ$  (40%/g. A.;  $c = 2,44$ ; Endwert nach 14 Tagen). — *Triacetylglucoson*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$ , aus vorst. Verb. in absol. Chlf. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Sirup,  $[\alpha]_D^{21} = +105^\circ$  (40%/g. A.;  $c = 0,345$ ). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2011 bis 2017. 16/9. 1931. Jena, Univ.) OHLE.

**Max Bergmann und Leonidas Zervas**, *Ergänzung zu unserer Mitteilung: Neue Dismutationsprodukte der Zucker*. XVII. Mitt. *Über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker*. (16. vgl. C. 1931. II. 549.) Das gleiche Phenylsazon, welches aus verseiftem Tetraacetyloxyglucal entsteht, wurde auch erhalten aus dem Oxydationsprod. des



Styracits (I) mit Hypobromit. Dieses Oxydationsprod. (II) wäre als die Ketoform des Oxyglucals III aufzufassen. *Phenylsazon* desselben,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$ , trapez- oder halbmondförmige Krystalle vom F.  $185^\circ$ , dreht in Eg. nach links u. zeigt in einem Gemisch von 1 Teil Pyridin u. 1,5 Teil absol. A. Mutarotation von rechts nach links. Aus diesen Befunden geht hervor, daß das bei der Verseifung des Tetraacetyloxyglucals entstehende freie Oxyglucal nur zum Teil umgelagert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2032—34. 16/9. 1931. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. für Lederforsch.) OHLE.

**Christopher Kerk Ingold, Arthur Lapworth, Eugene Rothstein und Denis Ward**, *Der Einfluß dirigierender Gruppen auf die Kernreaktivität bei orientierten aromatischen Substitutionen*. 2. Mitt. *Die Nitrierung von Toluol*. (1. vgl. C. 1928. I. 1170.) Die auf die Theorien der Bzl.-Substitution bzgl. Verss. hatten bisher nur die Mengen der verschiedenen nebeneinander entstehenden Isomeren berücksichtigt. Wie in der 1. Mitt. gezeigt, ist es nötig, auch die relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Substitutionsprozesse zu kennen. Die einzelnen Effekte der Substituenten auf die Kernreaktivität ergeben sich nur, wenn man neben dem Verhältnis der Isomeren ausbeuten (das gleich dem Verhältnis ihrer Bildungsgeschwindigkeiten ist) auch durch Best.

der „reduzierten Substitutionsgeschwindigkeit“ (Geschwindigkeit der gesamten Substitution bezogen auf die beim Bzl.) die Summe der Bildungsgeschwindigkeiten kennt. Der in der 1. Mitt. als „Aktivierungskoeff.“ benannte Faktor, um den die Einführung einer dirigierenden Gruppe die Wahrscheinlichkeit der Substitution an einem bestimmten Atom in einem kurzen Zeitelement unter Standardbedingungen erhöht, wird nun als „partieller Geschwindigkeitsfaktor“ ( $F$ ) bezeichnet (partial rate factor). Aus seiner Definition ergibt sich die Möglichkeit, daß er von den Bedingungen abhängt. Das wird im Fall der Toluolnitrierung untersucht. Die reduzierte Geschwindigkeit u. der partielle Geschwindigkeitsfaktor ändern sich nicht merkbar, ob man bei 30° mit Acetylnitrat in Eg. oder in Eg., der wechselnde Überschüsse von Acetanhydrid enthält, nitriert. Ebenso trat keine Änderung ein, als bei 30° mit  $\text{HNO}_3$  in Nitromethan nitriert wurde. Als die Verss. mit Acetylnitrat bei 0° ausgeführt wurden, wurde eine etwas höhere reduzierte Geschwindigkeit u. ebenso höhere partielle Geschwindigkeitsfaktoren erhalten; doch läßt sich dieser — nicht große — Effekt durch einfache statist. Überlegungen verstehen. Zugleich im Hinblick auf die Beobachtung (BRADFIELD u. JONES, C. 1929. I. 745; BRADFIELD, JONES u. ORTON, C. 1930. I. 2402), daß in o- oder p-substituierten Alkoxybenzolen die beiden Substituenten additiv zum log der Kernhalogenierungsgeschwindigkeit beitragen, wird für  $F$  eine solche Temp.-Abhängigkeit postuliert, daß  $\Delta E = RT \log_e F$  eine Konstante ist. Das besagt, daß die  $\Delta E$  die „innere Aktivierung“ der Kernrk. durch den Substituenten zum Ausdruck bringen. Für die Geschwindigkeit der Nitrierung mit Acetylnitrat bei 30° ergab sich als reduzierte Geschwindigkeit 23; daraus folgt  $F_{\text{ortho}} = 40$ ,  $F_{\text{meta}} = 3,0$ ,  $F_{\text{para}} = 51$ ,  $\Delta E_{\text{ortho}} = +2,21$ ,  $\Delta E_{\text{meta}} = +0,66$ ,  $\Delta E_{\text{para}} = +2,36$  (Cal). Auch die meta-Substitution wird also durch das Methyl beschleunigt. — In einem Schlußkapitel bringt A. LAPWORTH Bedenken zum Ausdruck gegen zu weitgehende Folgerungen aus kleinen partiellen Geschwindigkeitsfaktoren (vgl. CONANT, C. 1925. I. 1713), wobei er darauf aufmerksam macht, daß zwar alle schwer weiter substituierbaren Monosubstitutionsprodd. des Bzl. bei weiterer Substitution meta-Derivv. liefern, daß aber ein exakter Parallelismus zwischen Direktionskraft u. Substitutionsgeschwindigkeit nicht besteht, wie sich aus dem Nitrierungsverlauf einiger Halogenbenzole ergibt. Es wird von LAPWORTH angenommen, daß zwar im Toluol u. Chlorbenzol die Tendenz aller Kern-C-Atome zur Rk. mit einem substituierenden Agens größer ist als im Bzl., daß aber das äußere Feld des Chlorbenzols die Auswärtsbewegung der Elektronen wieder hemmt. — Bzgl. des umfangreichen Zahlenmaterials muß auf den experimentellen Teil des Originals verwiesen werden. Zuerst wird das Verhältnis der Substitutionsgeschwindigkeit von Bzl. u. Toluol bei gleichzeitiger Nitrierung bestimmt, woraus sich das Verhältnis der Mengen der Mononitroprodd., die gleichzeitig in einem bestimmten Zeitschnitt gebildet werden, berechnen läßt. Die Best. des Mengenverhältnisses erfolgte aus Dichtemessungen sowie aus der Messung des Bromverbrauchs der aus den Nitrokörpern durch Red. entstehenden Aminogemische. Die Best. des Mengenverhältnisses der drei gleichzeitig gebildeten Mononitrotoluole erfolgte ebenfalls auf 2 Wegen: Oxydation zu den Nitrobenzoesäuren u. Best. der Löslichkeit des Gemisches in Lsgg., die bzgl. zweier Isomerer gesätt. waren. — oder therm. Analyse, der ein eingehendes Studium des ternären Schmelzdiagramms vorausgeht. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1959—82. Aug. Leeds, Univ., Manchester, Univ., London, Univ. Coll.)

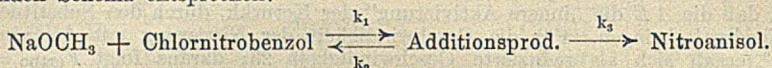
BERGMANN.

**Th. de Crauw**, *Das Prinzip der reduzierten alternierenden Polarität in Beziehung auf die Reaktionen der Derivate des p-Dichlorbenzols und anderer Verbindungen mit Natriummethylat*. Metadirigierende Substituenten erleichtern bekanntlich die Substitution eines schon in o- oder p-befindlichen Liganden (vgl. P. W. DE LANGE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38 [1919]. 101). Ob das ein allgemeiner Effekt solcher Substituenten oder eine Folge ihrer besonderen Stellung ist, kann durch Unters. von solchen Dichlorbenzolen entschieden werden, die das eine Chloratom in meta, das andere in ortho oder para zum dritten Substituenten enthalten. Die merkwürdige Tatsache, daß es sich das eine Mal um direkte Einführung eines elektropositiven Liganden handelt (sowohl bei den direkten Substitutionen wie bei der Verdrängung, z. B. von  $\text{SO}_3\text{H}$  durch  $\text{NO}_2$  [vgl. DE LANGE, C. 1926. I. 1799]), das andere Mal um Ersatz durch eine elektro-negative Gruppe ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ), kann einen Prüfstein für die Theorien der Bzl.-Substitution bilden. Vf. untersucht die Gültigkeit der Theorie der induzierten alternierenden Polarität, deren Anwendung allerdings durch die Überlagerung der drei in Betracht kommenden Faktoren: allgemeiner Effekt, polarer Effekt, ster. Effekt, behindert ist,

u. zwar zunächst an Hand der schon bekannten Nitro- u. Nitrochlorbenzole, dann auf Grund eigener Verss. Die Theorie läßt voraussehen, daß bei der Einw. von  $\text{NaOCH}_3$  — die nach Ansicht des Vfs. primär in einer Addition des negativ geladenen  $\text{OCH}_3$  am positiven N der Nitrogruppe besteht — die  $\text{NO}_2$ -Gruppe unter mehreren reagiert, die am meisten isoliert steht. Eine tabellar. Wiedergabe des bekannten Materials zeigt die Übereinstimmung mit der Theorie. Überraschend ist, daß auch bei behinderter  $\text{NO}_2$ -Gruppe die Rk. stattfinden kann, u. zwar durch direkte Substitution oder primäre Addition des Natriums (vom  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) am Chlor. — Die Geschwindigkeiten der Rkk. sind bestimmt durch den ster. u. den allgemeinen Effekt; letzterer wird beim Vergleich von Isomeren deutlich, ferner in der Tatsache, daß Häufung von  $\text{NO}_2$ -Gruppen die Rk.-Geschwindigkeit erhöht, u. zwar so weit, daß sogar 1,3,5-Trinitrobenzol mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$  — wenn auch langsam — reagiert. Ebenso wirkt Häufung von Chloratomen beschleunigend. Zur Best. des ster. Effekts wird die Gleichung der bimolekularen Rk. abgeleitet:

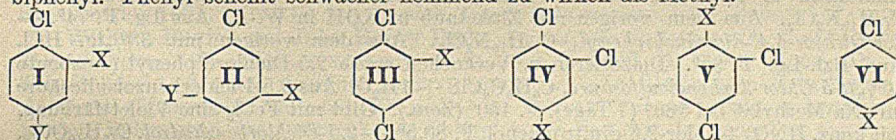
$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_3}} (A - x)(B - x),$$

wobei  $A$  u.  $B$  die Mengen Methylat u. Nitrochlorbenzol sind u. die Konstanten dem folgenden Schema entsprechen:



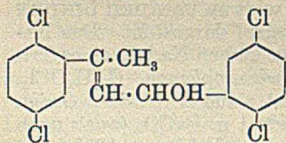
Aus den vorliegenden Tatsachen ergibt sich, daß im allgemeinen nur die Polarität von Einfluß ist; nur wenn sie nicht zu eindeutigem Rk.-Verlauf führt, spielen die anderen Faktoren eine Rolle. Entscheidend ist der ster. Faktor nur in dem Fall, wo der austretende Ligand zwischen zwei Nitrogruppen steht. Dann wird  $k_3$  sehr klein gegen  $k_2$ ; solche Verbb. reagieren am langsamsten unter den Isomeren mit gleichem austretendem Liganden (2,6-Dinitrochlorbenzol, 2,4-Dichlor-1,3-dinitrobenzol, 2,5-Dichlor-1,3-dinitrobenzol — das letztere reagiert schneller, weil es 2 Möglichkeiten der Addition hat —, 2,4,5-Trichlor-1,3-dinitrobenzol, 2,4,6-Trichlor-1,3-dinitrobenzol, 2,3,4-Trinitrochlorbenzol u. 3,4,5-Trinitrochlorbenzol). Bei behinderter  $\text{NO}_2$ -Gruppe (s. oben) ist die Rk. natürlich sehr langsam, bei ganz isolierter besonders schnell. — Die eigenen Unters. des Vfs. lassen sich einteilen in solche an Verbb. mit meta- u. solche an Verbb. mit o,p-dirigierenden Substituenten. Im Anschluß an Verss. der Literatur über Beweglichkeit des Chlors in Verbb. des Typus I ( $X$  u.  $Y = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{SO}_3\text{H}, \text{COOH}, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CHO}, \text{COCH}_3$ ) — während Typ II kein reaktives Halogen hat — untersucht Vf. Typus III. Hier u. am Typus IV (KRAAY, C. 1931. I. 261), V (v. D. LANDE, Diss., Amsterdam 1930), VI (DE LANGE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38 [1919], 101) sind die Voraussagen der Theorie erfüllt. In Verb. III wird stets ( $X = \text{CN}, \text{SO}_3\text{H}, \text{COOH}, \text{CH}_2\text{OH}$ ; bei anderen m-dirigierenden Substituenten treten Nebenrkk. auf) das Cl-Atom in 2-Stellung ersetzt, in IV u. VI — soweit untersucht — in 4-Stellung, in V sowohl in 4, wie in 2. Die beschleunigende Wrkg. sinkt in der Reihe  $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COOH} > \text{CH}_2\text{OH}$ . — Da 2,5-Dichlorphenol, -anisol, -thiophenol u. -anilin mit Methylat nicht reagieren, wirken die Gruppen hemmend. Daher kann auch in Polychlorbenzolen nur ein Chlor durch  $\text{OCH}_3$  ersetzt werden (CLARK u. CROZIER, C. 1926. II. 20); das eintretende Methoxyl hemmt die weitere Rk. p-Chloranilin, 2,4-Dichlor-, 2,6,4-Dichlornitroanilin reagieren mit alkoh. KOH nicht, 3-Chloranilin gibt bei 151° in 42 Stdn. 1,5% des Chlors ab, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol gibt 35% seines Chlors ab; nach Bldg. von 2,4,5-Trichlorphenol bleibt also noch ein Chloratom beweglich. Während 2,4,6-Trichlorphenol nicht reagiert, wird im 3,4,5-Trichlorphenol das zum OH m-ständige Chlor ausgetauscht (ARMSTRONG u. HARROW, Jahresber. 1876, 447), im 3,4-Dinitroanisol ebenso das zum  $\text{OCH}_3$  m-ständige  $\text{NO}_2$  (VERMEULEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25 [1906], 21). — Von den chlorierten Benzolen reagieren erwartungsgemäß m-Dichlorbenzol, 1,3,5-Tri- u. 1,2,4,6-Tetrachlorbenzol am schnellsten. Die Rk. der anderen Isomeren von gleicher Polarität ist durch die ster. Faktoren bestimmt; sie vollzieht sich durch Addition des Na am Cl, des  $\text{OCH}_3$  an dem am stärksten negativ induzierten C-Atom. Von den Dichlorbenzolen reagiert o-Dichlorbenzol schneller als p- wegen des vergrößerten Einflusses des o-Substituenten auf  $k_1$ . Aus der Tatsache, daß vicinales Tetrachlorbenzol schneller reagiert als symm., folgt, daß der beschleunigende Einfluß der o-Atome auf  $k_1$  zurücktritt hinter dem hemmenden auf  $1/[(k_2/k_3) + 1]$ . Von den beiden Trichlorbenzolen (außer dem 1,3,5-Isomeren) bildet das vicinale ein Nebenprod.,

weil das mittlere Cl-Atom gleichfalls reagiert; es reagiert deswegen im ganzen etwas schneller. Die geringe Rk.-Geschwindigkeit von Penta- u. Hexachlorbenzol wird auf deren geringe Löslichkeit zurückgeführt. — Es ist zu bemerken, daß die Sekundärk. der Umwandlung des Anisols in das Phenol durch  $\text{NaOCH}_3$  von Fall zu Fall verschieden abläuft u. die Konz. des  $\text{NaOCH}_3$  dabei vermindert wird. Die Umwandlungs-Zeitkurven für 1,2,3-Trichlorbenzol u. 1,2,5-Trichlorbenzol überschneiden sich deshalb, weil das am schnellsten entstehende Anisol auch am schnellsten entmethylt wird. — Es kommt sogar vor, daß das zuerst am schnellsten reagierende Isomere schließlich die kleinste Menge substituierter Chlors ergibt. So kann man nicht direkt entscheiden, ob 1,2,3,4- oder 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, die nach 3 Stdn. 60,8 bzw. 77,2% Chlor ergeben, schneller reagiert. Es können die 60,8% schon nach 1 Stde. freigeworden sein, worauf Stillstand eingetreten ist, während das Isomere in 1 Stde. 60,8% noch nicht erreicht hatte, aber kontinuierlich weiter reagiert hat. — Vt. untersucht weiter Verb. III bis VI, in denen X = Halogen ist. Es ergibt sich für III, daß bei X = F 96% Fluor, 0,5% Chlor, bei X = Cl 72% Chlor, bei X = Br 90% Brom, Spuren Chlor, bei X = J 94% Jod u. Spuren Chlor frei werden, für IV, daß bei X = F 83% Fluor, 4% Chlor, bei X = Br Chlor aus 2 u. Spuren Brom, im ganzen 83%, bei X = J Jod u. Chlor aus 2, zusammen 94% frei werden, für V, daß bei X = F Fluor frei wird, bei X = Br Chlor aus 2 u. etwas Brom, zusammen 93%, bei X = J Jod u. Chlor im Verhältnis 2:1, im ganzen 90% frei werden, für VI, daß bei X = F Fluor, bei X = Cl, Br oder J Chlor (letzterenfalls auch reichlich Jod, im vorletzten Fall auch etwas Brom) frei wird. In den Fluorverb. bestimmt also das Fluor die Polarität. Auch sonst entsprechen die Ergebnisse der Theorie; zu berücksichtigen ist, daß ein Teil des Jods durch einfache Reduktionswrkg. abgespalten wird. Diese Effekte, sowie die Beschleunigung durch benachbartes Chlor erklären die große Rk.-Geschwindigkeit, die auch bei den Bromverb. zu beobachten ist. — Die hemmende Wrkg. des Methyls — im 1,3,5-Trinitrobenzol, nicht im 2,4,6-Trinitrotoluol, läßt sich ein  $\text{NO}_2$  durch  $\text{OCH}_3$  ersetzen — offenbart sich auch darin, daß 2,5-Dichlortoluol langsamer reagiert als asym. Tri- u. p-Dichlorbenzol. In Übereinstimmung mit der Erwartung sinkt die Rk.-Geschwindigkeit in der Reihe 2,4—3,4—2,5-Dichlortoluol. Es entstehen 2 Prodd., ebenso aus 2,5-Dichlorbiphenyl. Phenyl scheint schwächer hemmend zu wirken als Methyl.



Versuche. 2,5-Dichlorbenzolsulfosäure wurde ähnlich wie von VAN DER LINDEN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30** [1910]. 331) aus p-Dichlorbenzol dargestellt. Das Na-Salz krystallisiert in hexagonalen Tafeln eines Monohydrats u. langen Nadeln eines Trihydrats, das allmählich 2 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt. — 2,5-Dichlorbenzophenon,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OCl}_2$ . Aus Dichlorbenzol u. Benzoylchlorid mit  $\text{AlCl}_3$ . Vakuumdest.; aus A. F. 88°. Oxim,  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ONCl}_2$ , aus dem Keton in A. mit Hydroxylaminchlorhydrat u.  $\text{BaCO}_3$  (auch nach 3-tägigem Kochen nur 10% Umsetzung), F. 207° bei langsamem Erhitzen, 135° beim Eintauchen in ein Bad von dieser Temp. — 2,5-Dichlorbenzanilid,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONCl}_2$ . Aus dem Oxim mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus 2,5-Dichloranilin u. Benzoylchlorid in Bzl. F. 122°. — 2,5-Dichloracetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{OCl}_2$ . Aus p-Dichlorbenzol, Acetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$ . Reinigung über das Oxim. F. 14°, Kp.<sub>755</sub> 251°. Oxim, wie oben erhalten (in 6 Stdn. vollständige Umsetzung), aus A. F. 130°; gibt bei der Umlagerung 2,5-Dichloracetanilid vom F. 133°. — 2,5-Dichlorphenylhydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCl}_2$ . Aus 2,5-Dichlornitrobenzol (JUNGFLEISCH, Ann. Chim. [4] **15** [1868]. 257; MORGAN u. NORMAN, Journ. chem. Soc., London **81** [1902]. 1382) nach der Methode von LAPWORTH u. PEARSON (Journ. chem. Soc., London **119** [1921]. 765). Aus Bzl. glänzende, ziemlich beständige Tafeln, F. 93° (Zers.). — 2,5-Dichlornitrosobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCl}$ . Aus dem vorigen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Reinigung durch Wasserdampfdest., F. 101°. — 2,5-Dichlorthiophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$  (im Original fälschlich C; d. Ref.). Aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin — Darst. durch Red. der Nitroverb.; aus der Diazoverb. wurde noch 1,2,4-Trichlorbenzol, 2,5-Dichlorbrombenzol (F. 35°; NÖLTING u. KOPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 3509), 2,5-Dichlorjodbenzol (F. 21°), 2,5-Dichlorbenzonitril (F. 129°; HOLLEMAN u. BORNWATER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **31** [1912]. 228), u. 2,5-Dichlorphenol (F. 59°) u. -anisol (F. 24°) hergestellt — mit K-Xanthogenat; Zerlegung des

Rohprod., aus dem durch W.-Dampf der *2,5-Dichlorphenylxanthogensäureäthylester*,  $C_9H_5OCl_2S$ , herausdest. werden konnte, mit KOH. Reinigung mit W.-Dampf, dann aus PAE. F. 24°. *Pb-Salz*, gelb. *Disulfid*,  $C_{12}H_6Cl_4S_2$ , aus dem Thiophenol, das auffallend beständig ist, mit  $H_2SO_4$  u. Bichromat; aus A. F. 129°. — *2,5-Dichlortoluol*, F. 5°, Kp.<sub>761</sub> 199°, wurde nach WYNNE (Journ. chem. Soc., London 61 [1892]. 1872) aus 2-Amino-5-chlortoluol, dieses in Anlehnung an CHATTAWAY u. ORTON (Journ. chem. Soc., London 77 [1900]. 790) aus Acet-o-toluidin mit Na-Hypochlorit gewonnen. Nach anderen Chlorierungsmethoden entstand noch *3-Chlor-2-aminotoluol*,  $C_7H_8NCl$ , Kp.<sub>750</sub> 252—254°, F. 9°, das durch Wasserdampfdest. aus dem Rohprod. abgetrennt werden konnte (2. Fraktion), ein *Acetylderiv.*,  $C_9H_{10}ONCl$ , aus A. F. 110°, lieferte u. durch Oxydation des entsprechenden Dichlortoluols zu 2,3-Dichlorbenzoesäure (F. 160°) identifiziert wurde. — *2,5-Dichlorbenzaldehyd*,  $C_7H_4OCl_2$ . Aus 2,5-Dichlortoluol durch Chlorierung zu *2,5-Dichlorbenzalchlorid* (F. 42°) u. Verseifung mit  $CaCO_3$  u. W. Aus A. F. 58°. Nebenher etwas *2,5-Dichlorbenzoesäure*, F. 154°, die auch nach anderen Methoden gewonnen wurde. — *2,5-Dichlorbenzylalkohol*,  $C_7H_6OCl_2$ . Aus dem vorigen nach CANNIZZARO oder mittels Na-Amalgam. Aus W. F. 80°. — *2-Aminobiphenyl* wurde durch HOFMANN'SCHEN Abbau von Biphenyl-2-carbonsäureamid hergestellt. — *2-Amino-5-chlorbiphenyl*,  $C_{12}H_{10}NCl$ . Aus dem Acetylderiv. des vorigen in Eg. mit 1 Mol.  $Cl_2$ ; Verseifung mit dem 8,3-fachen an 38%ig. HCl. Krystallisiert direkt aus. Aus verd. A. F. 54°. *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{12}ONCl$ , F. 125°. — *2-Amino-4'-chlorbiphenyl*,  $C_{12}H_{10}NCl$ . Neben dem vorigen; aus der Mutterlauge durch Alkalischemachen u. W.-Dampfdest. Krystallisiert sofort. Aus verd. A. F. 71°. *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{12}ONCl$ , F. 122°. — *2-Amino-3-chlorbiphenyl*,  $C_{12}H_{10}NCl$ . Neben dem vorigen; bleibt bei der W.-Dampfdest. ölig. Reinigung mit W.-Dampf. *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{12}ONCl$ , aus A. F. 97°. Verhältnis der Ausbeuten 37,5:37,5:5%. — *2,5-Dichlorbiphenyl*,  $C_{12}H_8Cl_2$ . Aus 2-Amino-5-chlorbiphenyl. Kp.<sub>3</sub> 182°. Oxydation gibt 2,5-Dichlorbenzoesäure. — *2,3-Dichlorbiphenyl*,  $C_{12}H_8Cl_2$ . Aus 2-Amino-3-chlorbiphenyl, Kp.<sub>3</sub> 172°. Oxydation gibt 2,3-Dichlorbenzoesäure. — *2,4'-Dichlorbiphenyl*,  $C_{12}H_8Cl_2$ . Aus 2-Amino-4'-chlorbiphenyl, Kp.<sub>3</sub> 192°. Oxydation gibt 4-Chlorbenzoesäure. — *2,5-Dichlorazobenzol*,  $C_{12}H_8N_2Cl_2$ . Aus 2,5-Dichlornitrosobenzol u. Anilin in Eg., nicht aus 2,5-Dichloranilin u. Nitrosobenzol. Rote Krystalle, F. 64°. — *2,5-Dichlorhydrazobenzol*,  $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ . Aus dem vorigen mit Zinkstaub u. KOH in W.-A. Aus Lg. F. 74°. — *2,5-Dichlor-4,4'-diaminobiphenyl*,  $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ . Aus dem vorigen mit 38%ig. HCl. Aus Bzl.-Lg. F. 95°. Diazotieren u. Verkothen ergab 2,5-Dichlorbiphenyl (Ausbeute 20%). — *5-Chlor-2-phenolsulfosäure*,  $C_6H_5O_4ClS + 1H_2O$ . Aus 2,5-Dichlorbenzolsulfosäure mit Na-Methylat bei 180° (7 Tage). F. 150° (Zers.). Gibt mit  $FeCl_3$  eine Violettfärbung, mit konz.  $HNO_3$  4-Chlor-2,6-dinitrophenol, F. 80,5°. — *2,5-Dichlorbenzhydrol*,  $C_{13}H_{10}OCl_2$ .



Aus 2,5-Dichlorbenzophenon u. Na-Methylat. Aus Lg. F. 66°. — *Verb.*  $C_{16}H_{12}OCl_4$  (vielleicht nebenst. Formel). Aus 2,5-Dichloracetophenon u. Na-Methylat, F. 157°, entfärbt Brom, gibt kein Oxim. — *2,5-Dichlorphenylmethylcarbinol*,  $C_8H_8ONCl_2$  (im Original fälschlich  $C_9$ ; d. Ref.). Neben dem vorigen u. Ausgangsmaterial, Kp.<sub>757</sub> 222°. — 1,2,3-Trichlorbenzol gab mit überschüssigem Methylat in 7 Stdn. (180°) 2,5-Dichloranisol, bei längerem Erhitzen (10 Tage) 2,5-Dichlorphenol (die Resultate von HOLLEMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37 [1918]. 201, sind nicht ganz korrekt). — *2-Methoxy-5-chlorbenzonitril*,  $C_8H_7ONCl$ . Aus 2,5-Dichlorbenzonitril mit Na-Methylat (16 Stdn. bei 100°) oder nach SANDMEYER aus 1-Amino-4-chloranisol (das seinerseits aus 1-Nitro-4-chloranisol hergestellt wurde, F. 82°). Aus A. F. 101°. — *2,2',5,5'-Tetrachlorazoxybenzol*,  $C_{12}H_6O_2NCl_4$ . Aus 2,5-Dichlorphenylhydroxylamin u. Na-Methylat bei gewöhnlicher Temp. als spontanes Krystallisat. Aus A., Lg., dann Bzl. F. 145° (LAUBENHEIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 [1874]. 1600). Nebenher unreines 2,2',5,5'-Tetrachlorhydrazobenzol vom F. 112°. — *2,2',5,5'-Tetrachlorazobenzol*,  $C_{12}H_6N_2Cl_4$ . Aus 2,5-Dichloranilin u. 2,5-Dichlornitrosobenzol in Eg. Aus Bzl. goldgelbe Blättchen, F. 189°. — *2,2',5,5'-Tetrachlorhydrazobenzol*,  $C_{12}H_8N_2Cl_4$ . Aus dem vorigen mit Zinkstaub u. Alkali. Aus A. F. 124°. — *2,5-Dichlortoluol* gab mit Na-Methylat 3-Methyl-4-chlorphenol, aus PAE. F. 51°, u. 2-Methyl-4-chlorphenol, das nicht ganz rein erhalten wurde, *2,5-Dichlorbenzoesäure* gab nicht ganz reine 2-Oxy-5-chlorbenzoesäure, *2,5-Dichlorbenzylalkohol* 2-Oxy-5-chlorbenzylalkohol (F. 93°). — *2,5-Dichlorbiphenyl* gab mit Na-Methylat ein Gemisch des *2-Chlor-5-oxibiphenyls*, das in Spuren als Krystalle vom F. 63° erhalten wurde, u. das



2-Oxy-5-chlorbiphenyl. — 2-Oxy-5-chlorbiphenyl,  $C_{12}H_9OCl$ . Aus 2-Amino-5-chlorbiphenyl durch Diazotieren u. Verkohen. Reinigung mit W.-Dampf. Aus PAc. F. 46°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 753—92, 15/7. 1931. Amsterdam.) BERGMANN.

**Ivor Kenneth Jackson, Walter Cule Davies und William J. Jones, Tertiäre, höhere Alkylradikale enthaltende Phosphine.** (Vgl. C. 1931. II. 987.) Die allgemeinen Eig. der Trialkyl- u. Phenylalkylphosphine (Alkyl = Methyl bis n-Octyl) werden beschrieben, ihre Dichten, Mol.-Volumina u. Kpp./50 mm tabellar. zusammengestellt u. untereinander verglichen. Von den in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verb. ist das therm. Verh. des Tri-n-octyl- u. Phenyl-di-n-octylphosphins bemerkenswert, bei 1std. Erhitzen auf 250° werden sie nicht zers. An der Luft jedoch oxydieren sich die Trialkylphosphine bei gewöhnlicher Temp. sehr leicht zu den Oxyden. Ihre Affinität zum Methyljodid nimmt mit steigendem Mol.-Gew. schnell ab; von den Trihexyl-, -heptyl- u. -octylverb. konnten keine Methyljodide erhalten werden.

**Versuche.** *Tri-n-hexylphosphin*,  $C_{18}H_{39}P$ . Aus  $PCl_3$  u. Mg-n-hexylbromid in äth. Lsg. ( $H_2$ -Atm.) Kp.<sub>50</sub> 227° (F. ca. 20°). Geht durch Oxydation an der Luft sehr leicht in *Tri-n-hexylphosphinoxid*,  $C_{18}H_{39}OP$ , kristallin., über. — *Phenyl-di-n-hexylphosphin*,  $C_{18}H_{31}P$ . Aus Phenylchlorphosphin u. Mg-n-hexylbromid in äth. Lsg. Kp.<sub>50</sub> 236°,  $d_{20}^{25} = 0,901$ . *Oxyd*,  $C_{18}H_{31}OP$ , kristallin. *Mercurichlorid*,  $C_{18}H_{31}P, HgCl_2$ . Aus A., dann aus Eg. Nadeln, F. 140°. — *Phenylmethyl-di-n-hexylphosphoniumjodid*,  $C_{19}H_{34}JP$ . Aus den äth. Lsgg. seiner Komponenten. Nadeln, F. 67°. *Chloroplatinat*,  $(C_{19}H_{34}P)_2PtCl_6$ . Aus dem Phosphoniumhydroxyd. Aus A. orange Nadeln, F. 135°. — *Tri-n-heptylphosphin*,  $C_{21}H_{45}P$ . Darst. entsprechend der Hexylverb., Kp.<sub>50</sub> 260° (F. ca. 20°),  $d_{25}^{25} = 0,833$ . Gibt mit  $CS_2$  dunkelrote Färbung, Kristalle der neuen Verb. konnten nicht gewonnen werden. Das *Oxyd*  $C_{21}H_{45}OP$  ist kristallin. — *Phenyl-di-n-heptylphosphin*,  $C_{20}H_{35}P$ . Darst. wie oben. Kp.<sub>50</sub> 260°,  $d_{20}^{25} = 0,895$ . *Mercurichlorid*  $C_{20}H_{35}P, HgCl_2$ , aus A. Nadeln, F. 102°. — *Phenylmethyl-di-n-heptylphosphoniumjodid*,  $C_{22}H_{48}JP$ ; Plättchen, F. 87°. *Chloroplatinat*,  $[P(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_{15})_2]_2PtCl_6$ , aus A. orange, flache Prismen, F. 105°. — *Tri-n-octylphosphin*,  $C_{24}H_{51}P$ . Kp.<sub>50</sub> 291° (F. ca. 30°). — *Phenyl-di-n-octylphosphin*,  $C_{22}H_{39}P$ . Kp.<sub>50</sub> 277°,  $d_{20}^{25} = 0,890$ . Das *Oxyd*,  $C_{22}H_{39}OP$ , ist kristallin. *Methyljodid*,  $(CH_3)(C_6H_5)(C_8H_{17})_2 \cdot PJ$ , F. 81°. — *Phenylmethyl-di-n-octylphosphinchloroplatinat*,  $C_{26}H_{54}Cl_6P_2Pt$ , orange Nadeln, F. 102°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2109—12. Aug. Cardiff, Tatem Laboratorien, Univ. College.) PANGR.

**William Davies und John Henry Dick, Aromatische Sulfofluoride. Eine bequeme Darstellungsmethode.** (Vgl. STEINKOPF u. JÄGER, C. 1930. II. 3546.) Mono-, Di- u. Trisulfofluoride des Bzl. u. seiner Derivv. können auch in Glasgefäßen u. in besserer Ausbeute (Monoverbb. mit 60—80%, Di- u. Triverbb. etwas weniger) hergestellt werden, indem man das entsprechende Chlorid kurze Zeit mit der neutralen wss. Lsg. eines anorgan. Fluorides (KF, auch NaF,  $NH_4F$  oder  $ZnF_2$ ) am Rückfluß kocht. Nur im Falle des Phenol-2,4,6-trisulfochlorids hat die Methode versagt, weil diese Verb. durch k. W. zers. wird. Die Ggw. von W. als ionisierendes Medium ist aber für die Umsetzung, wie nachgewiesen wurde, notwendig. — Die wertvollste Eig. dieser Verb. ist ihre verhältnismäßig große Stabilität (Einzelheiten im Original), die sie für präparative Arbeiten sehr geeignet macht. — **Darst.-Methode:** Das Sulfochlorid wird mit 50%/ig. Überschuß an KF-Lsg. (73 g KF auf 100 ccm Lsg.)  $\frac{1}{4}$ —1 Stde. am Rückfluß gekocht. Das entstandene Sulfofluorid wird durch Kristallisation aus verd. A. oder durch W.-Dampfdest. gereinigt. Liegt der Kp. der KF-Lsg. unter dem F. des Chlorides, so wird letzteres schneller hydrolysiert als Substitution stattfindet. Zusatz eines hochsiedenden, nicht hydrolyt. Lösungsm. verkleinert diesen Nachteil. Zusatz von Aceton oder Na-Acetat ist aber unwirksam. — **Analyse der Sulfofluoride:** 0,5 g Sulfofluorid, in etwa 20 ccm A. gel., werden mit 20 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH versetzt u. die klare Lsg. 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die vom A. fast befreite, noch w. Lsg. ergibt durch Titration (Phenolphthalein) des Alkaliüberschusses den „hydrolysis value“ (H. V.). In der neutralen Lsg. wird F durch Titration mit n- $AlCl_3$ -Lsg. bestimmt (vgl. hierzu KURTENACKER u. JURENKA, C. 1931. I. 319). — **Dargestellt u. untersucht wurden:** *Benzolsulfofluorid*, Ausbeute 82,7%, Kp. 207°,  $n_D^{20} = 1,4922$ . — *o-Toluolsulfofluorid*, Ausbeute 60%, Kp. 223—225°,  $n_D^{20} = 1,5007$ . — *p-Toluolsulfofluorid*,  $C_7H_7O_2FS$ , Ausbeute 80%, F. 41—42°. — *1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid*, Ausbeute 54%, Kp. 246°,  $n_D^{20} = 1,5086$ . — *p-Chlorbenzolsulfofluorid*,  $C_6H_4O_2ClFS$ , Ausbeute 72,5%, F. 47—48°. — *6-Chlor-o-toluolsulfofluorid*,  $C_7H_5O_2ClFS$ , Ausbeute 75,5%, F. 44—45°. — *2-Chlor-5-nitro-p-toluolsulfofluorid*,  $C_7H_5O_4NClFS$ , Ausbeute 77,5%, F. 84—85°. — *Benzoldisulfofluorid*,  $C_6H_4O_4F_2S_2$ , Ausbeute 68%, F. 38—39°. —

*1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfofluorid*,  $C_8H_6O_4F_2S_2$ , Ausbeute 62%, F. 116—118°. (STEINKOPF [C. 1927. II. 1944] nennt diese Verb., 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid wahrscheinlich nach älteren Literaturangaben.) — *Chlorbenzol-2,4-disulfofluorid*,  $C_6H_5O_4ClF_2S_2$ , Ausbeute 71,3%, F. 88—89°. — *1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfofluorid*,  $C_6H_2O_4Cl_2F_2S_2$ , Ausbeute 45,8%, F. 141—143°. — *1,3,5-Trichlorbenzoldisulfofluorid*, Ausbeute etwa 50%, F. 109—110°. — *1,3-Dimethoxybenzol-4,6-disulfofluorid*,  $C_8H_6O_6F_2S_2$ , Ausbeute 62,3%, F. 209—211°. — *Benzol-1,3,5-trisulfofluorid*,  $C_6H_3O_6F_3S_3$ , Ausbeute 46%, F. 166—167°. — *Chlorbenzol-2,3,6-trisulfofluorid*,  $C_6H_3O_6F_3ClS_3$ , Ausbeute 40%, F. 179—181°. — *Naphthalin- $\beta$ -sulfofluorid*, Ausbeute 75,6%, F. 86—88°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2104—09. Aug. Melbourne, Univ.) PANGRITZ.

**E. Raymond**, *Autoxydation des Benzaldehyds*. 1. Mitt. *Oxydation des Benzaldehyds*. (Vgl. C. 1931. I. 267.) Nach einer eingehenden Literaturübersicht beschreibt Vf. die Reinigung des Benzaldehyds u. die Apparatur. Benzaldehyd enthält fast stets etwas durch Autoxydation gebildetes Stilben, das stark antioxygen wirkt. Bei Verss. im Dunkeln ergab sich überhaupt keine Autoxydation, wenn man die Wrkg. der Wände in Betracht zieht, die nie zu vermeiden u. für Quarz erheblich geringer ist (etwa 10%) als in Pyrexglas. Die Möglichkeit, daß ein Mangangeh. des Materials die Ursache sei, schließt Vf. aus; es handelt sich um eine reine Oberflächenwrkg. Ähnlich erklärt sich die Beobachtung, daß bis zum Sieden kurz erhitzter Benzaldehyd (im evakuierten Rohr) nach dem Abkühlen stärker autoxydabel geworden ist. — Im Licht einer 1000 Watt-Lampe ist die Rk.-Geschwindigkeit erhöht; in Pyrexglas ist sie auch hier stets etwas größer als in Quarz. Die erhaltenen Resultate lassen sich auf 10% genau darstellen durch die Gleichung  $\sqrt[3]{t} d v / d t = \text{Konst.}$ , wo  $d v$  das in der Zeit  $d t$  absorbierte Vol.  $O_2$  ist.  $K$  ist bei den im allgemeinen verwendeten 3 cem Aldehyd 11,4. Da nicht die Diffusion des Sauerstoffs in den Aldehyd der Grund für die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit sein kann — wie eigens festgestellt wurde —, muß ein Rk.-Prod. hemmen. Die gebildeten Stilbenmengen können nur einen kleinen Teil des Effekts erklären, der als von der Benzoesäure herrührend erkannt wird. — Die Autoxydation von Benzaldehyd im Licht zeigt deutliche Nachwrkg. im Dunkeln; Während die mittlere Lebensdauer direkt (durch „Photonen“) aktivierter Moll. sehr gering ist, ist die der anderen in der Oxydationskette aktivierten recht lang; außerdem ist die Red. der Benzopersäure durch Benzaldehyd ihrerseits eine Kettenrk., in der Aktivierung von Aldehydmolekülen stattfindet. — Photochem. Sensibilisierung hat Vf. in keinem Fall beobachten können. — In Lsg. ist die Oxydationsgeschwindigkeit geringer; sie ist für die gleiche Aldehydmenge der Konz. proportional. Als Lösungsm. wurde vor allem Hexahydro-toluol verwendet, das weder antioxygen wirkt, noch einen zu hohen Dampfdruck besitzt. (Journ. Chim. physique 28. 316—44. 25/6. 1931.) BERGMANN.

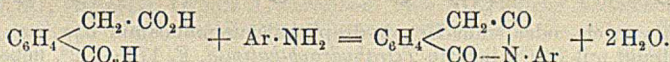
**Arzy R. Gray, Joseph T. Walker und Reynold C. Fuson**, *Die Haloformreaktion*. III. *Trihalogenacetyl-derivate von Mesitylen, Duro und Isoduro*. (II. vgl. FUSON u. BEVERIDGE, C. 1931. II. 227.) FUSON u. WALKER (C. 1930. II. 2375) fanden, daß di-*o*-substituierte Acetophenone durch Hypohalogenite in die entsprechenden Trihalogenacetylbenzole übergeführt werden, die gegen Alkalien beständig sind. Dasselbe ist nach den vorliegenden Verss. bei *Diacetylmesitylen*, *Bischloracetylmesitylen*, *Acetylduro* (2,3,5,6-Tetramethylacetophenon), *Acetylisoduro* (2,3,4,6-Tetramethylacetophenon) u. *Diacetylisoduro* der Fall. Tribromacetylduro, Trichloracetylduro u. isoduro liefern bei längerer Behandlung mit h. konz. Alkali keine Säuren. Auch hier wird wie in Fällen, die ADAMS u. NOLLER (C. 1924. II. 1693) angeben, die Haloformrk. durch die ster. Hinderung so weit verzögert, daß die intermediären Trihalogenacetylverb. isoliert werden können. — Darst. der Acetyl-KW-stoffe aus den KW-stoffen u. Acetanhydrid mit  $AlCl_3$ . *Bistrichloracetylmesitylen*, aus Diacetylmesitylen oder Bischloracetylmesitylen u.  $NaOCl$ . F. 95—95,3° (aus A.). *Bistribromacetylmesitylen*, aus Diacetylmesitylen u.  $NaOBr$ . F. 160—161,5° (aus Eg.). *Trichloracetylisoduro*, aus Acetylduro u.  $NaOCl$ . Kp., 158,5—159,5°. *Tribromacetylisoduro*, aus Acetylisoduro u.  $NaOBr$ . F. 83,8—84,3° (aus verd. A.). *Bistrichloracetylisoduro*, aus Diacetylisoduro u.  $NaOCl$ . F. 134,8—135,2° (aus verd. Aceton). *Bistribromacetylisoduro*, aus Diacetylisoduro u.  $NaOBr$ . F. 180,5° (Zers.) (aus verd. Aceton). *Trichloracetylduro*, aus Acetylduro u.  $NaOCl$ . F. 107—107,5° (aus verd. Aceton). *Tribromacetylduro*, aus Acetylduro u.  $NaOBr$ . F. 102—102,5° (aus verd. A.). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3494—98. Sept. 1931. Urbana [Ill.], Univ.) OSTERTAG.

**André Meyer und Robert Vittenet**, *Vom Homophthalimid abgeleitete Azofarbstoffe*.

(Vgl. C. 1931. II. 58.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. haben Vff. einige saure u. substantiv Azofarbstoffe dargestellt, welche das *Homophthalimid* als Komponente enthalten u. so gewählt wurden, daß die Skala der Hauptnuancen durchlaufen wird. — Saure Farbstoffe: *Na-Benzolsulfonat-p-azohomophthalimid*,  $C_{15}H_{10}O_5N_3SNa$ ,  $2H_2O$ . Mit Sulfanilsäure. Citronengelb. Färbt Wolle aus saurem Bade gelb mit grünlichem Reflex. — *Na-1,3-Xylol-5-sulfonat-4-azohomophthalimid*,  $C_{17}H_{14}O_5N_3SNa$ ,  $2H_2O$ . Mit m-Xylidinsulfonsäure. Orangegelbe Krystalle. Färbt lebhaft gelb. — *Na-Naphthalin-6,8-disulfonat-2-azohomophthalimid*,  $C_{19}H_{11}O_8N_3S_2Na_2$ ,  $2H_2O$ . Mit Amino-G-Säure. Rote Krystalle. Färbt orangegelb. — *Na-Naphthalin-4-sulfonat-1-azohomophthalimid*,  $C_{19}H_{12}O_5N_3SNa$ . Mit Naphthionsäure. Rot, mikrokrystallin. Färbt orange. — *Na-2-Naphthol-4-sulfonat-1-azohomophthalimid*,  $C_{19}H_{12}O_6N_3SNa$ . Mit 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure. Rote Krystalle. Färbt rot, durch Chromieren gelbbraun. — Das *Primulinderiv.* färbt Wolle u. Baumwolle (diese aus neutralem Bad) orangegelb. — Substantive Farbstoffe: Die Tetrazoderivv. des Benzidins (I), Tolidins (II) u. Dianisidins (III) wurden zuerst mit 1 Mol. einer Aminonaphthol- oder Naphtholsulfonsäure in alkal. oder saurer Lsg. (dem Fall entsprechend), darauf mit 1 Mol. Homophthalimid in alkal. Lsg. kombiniert. Folgende Farbstoffe wurden dargestellt, wobei die 2. Komponente (immer Homophthalimid) nicht mit angeführt wird: I, II u. III mit H-Säure u.  $\gamma$ -Säure (alkal. u. sauer). I mit Salicylsäure. I mit J-Säure (alkal.). II mit J-Säure (alkal. u. sauer). III mit J-Säure (alkal.). II u. III mit Naphthionsäure. I, II u. III mit NEVILLE-WINTHER-Säure. I mit SCHÄFFER-Säure. Ferner wurde der Farbstoff Homophthalimid  $\leftarrow$  I  $\rightarrow$  H-Säure (alkal.)  $\leftarrow$  p-Nitroanilin (sauer) dargestellt. Im Original sind die Farben der wss. Lsgg. u. die Nuancen der Baumwollfärbungen tabellar. zusammengestellt. Einführung des Homophthalimids verändert die färber. Eigg. der Benzidinfarbstoffe nicht sehr: Nuancen etwas violetter; Tönungen ziemlich trübe. — Es wurden auch mehrere Azofarbstoffe mit  $\gamma$ -Oxycarbostryl dargestellt. Deren Tönungen sind tiefer als die der Homophthalimidfarbstoffe. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 344—46. 17/8. 1931.)

LINDENBAUM.

**André Meyer und Robert Vittenet**, *Über die am Stickstoff durch aromatische Radikale substituierten Homophthalimide*. Diese Verb. sind nach folgender Rk. leicht erhältlich:

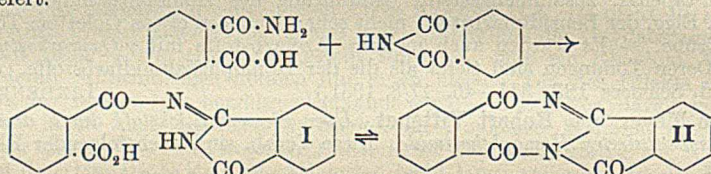


Man erhitzt Homophthalsäure mit einem aromat. Amin (geringer Überschuß) bis zur beendeten W.-Dampfentw., anfangs unter at-Druck, später im Vakuum, nimmt mit sd. Eg. auf u. krystallisiert das Prod. aus Eg., dann A. um. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe besitzt noch ihre Rk.-Fähigkeit. Vff. haben durch Kondensation mit Benzaldehyd u. p-Dimethylaminobenzaldehyd in sd. A. unter Zusatz von Piperidin oder  $(C_2H_5)_3NH$  die betreffenden Arylidenderivv. dargestellt. — *N-Phenylhomophthalimid*,  $C_{15}H_{11}O_2N$  (vgl. DIECKMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 1428). Krystalle, F. 191°, w. in Ä., Bzl., ll. in k. Chlf., Aceton, w. A., Eg., l. in k. Laugen gelb mit stark grüner Fluorescenz. — *Benzylidenderiv.*,  $C_{22}H_{15}O_2N$ , aus A. hellgelbe Nadeln, F. 193—194°.  $H_2SO_4$ -Lsg. rot. — *p-Dimethylaminobenzylidenderiv.*,  $C_{24}H_{20}O_2N_2$ , scharlachrote Nadeln, F. 224—225°.  $H_2SO_4$ -Lsg. grünlichgelb. — *N-p-Tolylhomophthalimid*,  $C_{16}H_{13}O_2N$ , Krystalle, F. 173°, etwas schwerer l. als das Phenylderiv., swl. in Laugen mit sehr starker grüner Fluorescenz. — *Benzylidenderiv.*,  $C_{28}H_{17}O_2N$ , grünlichgelbe Nadeln, F. 185—186°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangefarbt. — *p-Dimethylaminobenzylidenderiv.*,  $C_{30}H_{22}O_2N_2$ , scharlachrote Blättchen, F. 245—246°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangegelb. — *N- $\alpha$ -Naphthylhomophthalimid*,  $C_{19}H_{13}O_2N$ , Krystalle, F. 212°, schwerer l. als obige Verb., swl. in k. Laugen mit schwacher grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen mit Laugen verschwindet die Fluorescenz wegen Ringöffnung, auch bei den übrigen Verb. u. dem Homophthalimid selbst. — *Benzylidenderiv.*,  $C_{30}H_{17}O_2N$ , aus Eg. gelb, mikrokrystallin, F. 225°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangefarbt. — *p-Dimethylaminobenzylidenderiv.*,  $C_{28}H_{22}O_2N_2$ , scharlachrote Blättchen, F. 141°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangegelb. — *N- $\beta$ -Naphthylhomophthalimid*,  $C_{16}H_{13}O_2N$ , Krystalle, F. 220°, swl., fast unl. in Laugen ohne Fluorescenz. — *Benzylidenderiv.*,  $C_{26}H_{17}O_2N$ , gelb, mikrokrystallin, F. 204°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangefarbt. — *p-Dimethylaminobenzylidenderiv.*,  $C_{28}H_{22}O_2N_2$ , scharlachrote Krystalle, F. 159—160°.  $H_2SO_4$ -Lsg. grünlichgelb. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 400—02. 31/8. 1931.)

LINDENBAUM.

**Walter Hüchel und Hans Müller**, *Bildung und Umsetzungen cyclischer Säureimide*. Das nach WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 51 [1918]. 774) durch Hy-

drierung von Phthalimid mittels Pt-Mohr bzw. aus Tetrahydrophthalimid (F. 169 bis 170°) mittels Pd-Tierkohle in Eg. gewonnene *cis*-Hexahydrophthalimid, aus W., F. 137°, konnte auch durch therm. Zers. von *cis*-Hexahydrophthalsäuremonoamid,  $C_8H_{13}O_3N$  (aus *cis*-Hexahydrophthalsäureanhydrid mit  $NH_3$ , aus Aceton, F. 178°) wie von *trans*-Hexahydrophthalsäuremonoamid, F. 196°, wie auch durch therm. Zers. der Ammoniumsalze der *cis*- bzw. *trans*-Hexahydrophthalsäure dargestellt werden. Die Hydrolyse des *cis*-Hexahydrophthalimids mit Alkali gibt bei Zimmertemp. *cis*-Hexahydrophthalsäure, auf dem Wasserbad *trans*-Hexahydrophthalsäure. Bei der therm. Zers. der Ammoniumsalze der *cis*- bzw. *trans*-Hexahydrophthalsäure hatte SIRCAR (C. 1927. II. 1349) eine Verb. vom F. 164° erhalten, die er als *trans*-Hexahydrophthalimid ansprach. Nach obigen Befunden u. auf Grund der Tatsache, daß die Darst. des *trans*-Hexahydrophthalimids bisher nicht gelang, dürfte das *trans*-Hexahydrophthalimid SIRCARS aus der Literatur zu streichen sein. Mit der SIRCARSchen Verb. vom F. 164° ist vielleicht ident. die Verb.  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  vom F. 167°, die neben *cis*-Hexahydrophthalimid u. einem in salzsaurer Lsg. grünen Farbstoff beim Kochen mit Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) entsteht. Ihre Bruttoformel  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  entspricht 2 Imid-1  $H_2O$  u. für ihre Bldg. kann der durch die Formeln angegebene Weg angenommen werden, so daß ihr vielleicht die Konst. II zukommt. Ihre Verseifung mit wss. NaOH liefert in der Kälte *cis*-, bei Wasserbadtemp. *trans*-Hexahydrophthalsäure. Beim Lösen in sd. Sodalsg. u. Wiederausfällen mit Säure nimmt sie 1 Mol W. auf u. bildet die Verb.  $C_{16}H_{22}O_4N_2$  (vielleicht von der Konst. I), F. 210—212°, Zers., die mit Acetylchlorid oder Diazomethan die Verb.  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  zurückbildet u. deren alk. Hydrolyse in der Kälte *cis*-, bei Wasserbadtemp. *trans*-Hexahydrophthalsäure liefert.

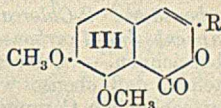
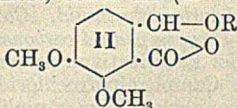
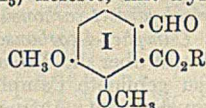


Kochen von *cis*- oder *trans*-Hexahydrophthalsäuremonoamid bzw. von *cis*-Hexahydrophthalimid mit  $SOCl_2$  lieferte *Tetrahydrophthalimid*, F. 170—172°, neben anderen Prodd. — *cis*- (F. 77°) u. *trans*-Hexahydrophthalsäuremonoamidmethyl ester (F. 93—94°),  $C_9H_{13}O_3N$ , aus der betreffenden Monoamidsäure mit Diazomethan. — *akt. Hexahydrophthalsäuremonoamide*, F. 210—211°, d-Monamid,  $[\alpha]_D^{20,5} = +9,71^\circ$ ; l-Monamid,  $[\alpha]_D^{20,5} = -9,84^\circ$ . — *cis*- (F. 170—171°) u. *trans*-Hexahydrophthalanilsäure (F. 223 bis 224°),  $C_{14}H_{17}O_3N$ , aus den betreffenden Anhydriden mit Anilin in Bzl. Daraus entsprechend durch Kochen mit Acetylchlorid *cis*- (F. 134°) u. *trans*-Hexahydrophthalimid (F. 193—194°),  $C_{14}H_{15}O_2N$ . Längeres Erhitzen auf 220° im Vakuum lagert das *trans*-Anil in das *cis*-Anil um. Hydrolyse des *cis*-Anils mit starker wss. oder alkoh. NaOH wie die des *trans*-Anils liefert nur *trans*-Anilsäure, während das *cis*-Anil bei Verseifung mit Barytwasser bei 90° ein Gemisch von *cis*- u. *trans*-Anilsäure ergibt. — *meso*- (F. 166°) u. *rac. Dimethylbernsteinsäuremonoamid* (F. 149°),  $C_8H_{11}O_3N$ , aus dem *meso*- (F. 42°) bzw. *rac.* Anhydrid (F. 87°) in Ä. mit  $NH_3$ , 3-std. Kochen mit Acetylchlorid bildet aus der *meso*-Amidsäure das *meso*-Dimethylbernsteinsäureimid, F. 66—72°, aus der *rac.* Amidsäure das *rac. Imid*, F. 106°. Das *meso*-Imid wurde auch durch Hydrierung (+ Pd) des Dimethylmaleinimids hergestellt. — *meso*-Dimethylbernsteinsäureäthylester, Kp.<sub>760</sub> 218°, Kp.<sub>15</sub> 108°,  $D_{15,5}^{18,5} 1,0020$ ,  $n_{He}^{18,5} = 1,42315$ . — Hydrolyse des *meso*-Imids mit wss. Lauge gibt *meso*-Säure, F. 196°, die des *rac.* Imids *rac. Säure*, F. 127°. — Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse mit  $1/10$ -n. NaOH wurde festgestellt für *Succinimid*, *rac. Dimethylsuccinimid*, *cis*-Hexahydrophthalimid, *Dimethylmaleinimid* u. *Tetrahydrophthalimid*. — Einige der cycl. Imide zeigten wie das *cis*- bzw. *trans*-Hexahydrophthalsäureanhydrid in Campher ein Mol.-Gew., das bis zu 2-mal so groß ist als der einfachen Formel entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1981—90. 16/9. 1931. Freiburg i. Br. u. Greifswald, Univ.)

BEHRLE.

Paul Schorigin, W. Issagulan und W. Below, Untersuchungen im Gebiete der Opiansäure. II. Über die Veresterung der Opiansäure und über die innere Kondensation einiger ihrer Ester. (I. vgl. C. 1931. I. 1748.) Die bisher bekannten Verff. zur Darst. der  $\alpha$ -Ester der Opiansäure (I) sind umständlich u. nicht allgemein verwendbar. Vff.

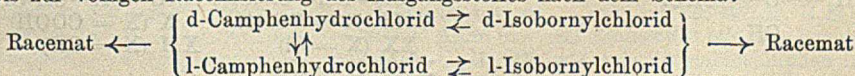
haben daher die Rk. zwischen K-Opianat u. Halogenalkylen untersucht, obwohl sich nach WEGSCHEIDER dieses Verf. zur Veresterung der Säure nicht eignen soll. Es ist Vff. gelungen, die Ester I mit  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$  u.  $CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$  mit ziemlich guten Ausbeuten zu erhalten. Zum Vergleich wurde auch der *Pseudoester* II mit  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$  dargestellt. — Sodann haben Vff. versucht, diese beiden Ester I zu den betreffenden *Isocumarinen* (III) zu kondensieren. Einw. von  $C_2H_5ONa$  auf I ( $R = CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ ) ergab nur II ( $R = C_2H_5$ ), im Einklang mit den Befunden von RODIONOW u. FEDOROWA (C. 1927. I. 423). Auch Verss. mit wasserfreier Oxalsäure u. Pyridin verliefen negativ. Dagegen wurde mit Na in Xylol ein wenig III ( $R = CO_2H$ ) erhalten. Aus der Xylol-schicht wurde etwas II ( $R = C_2H_5$ ) isoliert, entstanden durch Bldg. von NaOH, Verseifung von I u. Veresterung der Opiansäure durch den gebildeten A. — I ( $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ) lieferte, mit Pyridin erhitzt, etwas III ( $R = C_6H_5$ ).



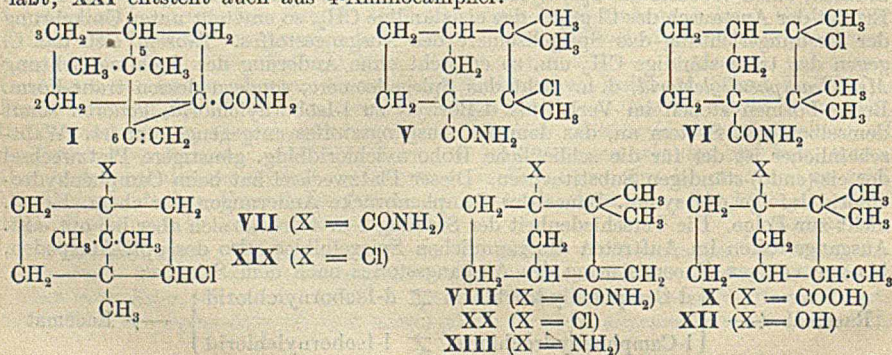
**Versuche.** *Opiansäure- $\alpha$ -benzylester*,  $C_{17}H_{16}O_5$  (nach I). Durch Erhitzen über der Flamme entwässertes K-Opianat mit Benzylchlorid in Bzl. 20—25 Stdn. auf sd. W.-Bad erhitzt, Bzl. u. W. zugegeben, Bzl.-Schicht im Vakuum eingengt. Aus A. Tafeln, F. 82—83°. Ausbeute ca. 60%. — *Pseudobenzylester*,  $C_{17}H_{16}O_5$  (nach II). Opian-säure mit 4 Moll. Benzylalkohol  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf 100—110° erhitzt, Krystalle mit A. gewaschen. Aus A. Nadelchen, F. 94—95°. — *Äthylester des Opiansäure- $\alpha$ -glykolsäure-esters*,  $C_{14}H_{16}O_7$  (I,  $R = CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ ). Aus K-Opianat u. Chloressigester wie oben. Bzl.-Schicht mit PAe. gefällt. Aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 87—88°. Ausbeute ca. 67%. — *3,4-Dimethoxyisocumarin-2-carbonsäure*,  $C_{12}H_{10}O_6$  (nach III). 1 Atom Na in h. Xylol zerstäubt, 1 Mol. des vorigen zugegeben, 8 Stdn. auf 80—85° erwärmt, Nd. in W. gel., mit Säure gefällt. Aus Eg. Kryställchen, F. 264—265°. Titrierung mit h. NaOH ergab Werte für 2  $CO_2H$  (Öffnung des Lactonringes). — *3,4-Dimethoxy-2-phenylisocumarin*,  $C_{17}H_{14}O_4$ .  $\alpha$ -Benzylester mit gleicher Menge Pyridin 9 Stdn. auf 160—170° erhitzt, 50%ig.  $H_2SO_4$  zugesetzt, Öl mit A. verrieben. Aus A. gelbliche Nadelchen, F. 132 bis 133°, unl. in Soda, l. in h. NaOH (Ringöffnung). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1931—35. 16/9. 1931.)

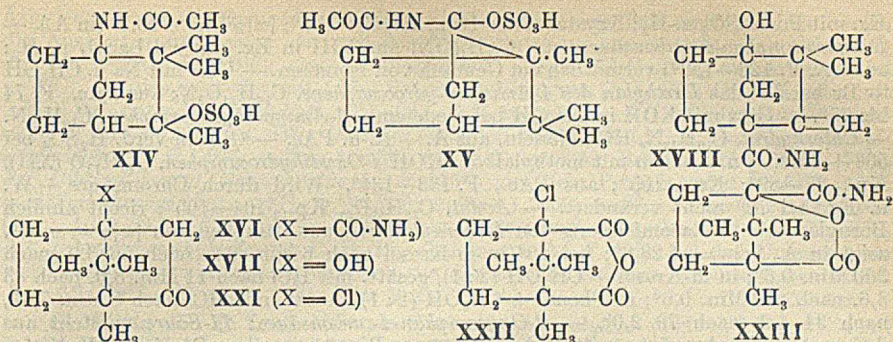
LINDENBAUM.

**J. Houben und E. Pfankuch**, Über den Ersatz von 2,6-Umlagerungen in der Campherreihe, die Racemisation optisch aktiver Camphenderivate und den Übergang von D- in L-Camphenderivate durch Camphenumlagerungen zweiter Art. (Über Campher und Terpene. VII.) (VI. vgl. C. 1931. I. 1278.) Es wird Entstehung u. Konst. des bei der Behandlung des „Cyanhydrins“ von PASSERINI (d. h. des Camphen-1-carbonsäureamids I) mit konz. HCl erhaltenen gechlorten Amids untersucht. — Die experimentelle Prüfung von Überlegungen, die, soweit sie mit den Arbeiten von NAMETKIN u. a. (vgl. C. 1930. II. 239) zusammenfallen, noch vor deren Erscheinen angestellt wurden (über Prioritätsansprüche gegenüber BREDT, C. 1931. II. 2151, vgl. Original), führte zu folgender Erkenntnis: Jeder Umtausch des 6-ständigen Cl-Atoms im *Camphenhydrochlorid* gegen eines der beiden 5-ständigen Methylene, sei es das cis- oder das trans-ständige, hat, ohne daß in jedem Falle Änderung der Drehungsrichtung einzutreten braucht, einen Wechsel des opt. Systems, das heißt der opt. Zugehörigkeit, zur Folge. Erfolgt der Austausch des Cl gegen das cis-ständige  $CH_3$ , so entsteht unter Umkehrung der Drehungsrichtung das Spiegelisomere des Ausgangsstoffes. Tausch sich das Cl gegen das trans-ständige  $CH_3$  um, so entsteht ohne Änderung der Drehungsrichtung *Methylcamphenylchlorid*, d. h. nicht das Spiegelisomere, sondern dessen trans-Form. Beide Formen stehen im Verhältnis d-Bornyl- zu l-Isobornylchlorid, gehören somit demselben opt. System an, das dem des Ausgangsstoffes entgegengesetzt ist. Wahrscheinlicher ist der für die schließliche Isobornylchloridbldg. günstigere Platzwechsel der cis-(endo)-ständigen Substituenten. Dieser Platzwechsel hat beim Camphenhydrochlorid infolge des symm. Baues der Camphenbrücke Änderungen der chem. Konst. nicht zur Folge. Die Verschiedenheit der Stellung 1 u. 4 drückt sich aber bei opt.-akt. Ausgangsstoffen im Auftreten des räumlichen Spiegelbildes, also des opt. Antipoden, bis zur völligen Racemisierung des Ausgangsstoffes nach dem Schema:



erkennbar aus. Dagegen tritt bei den durch  $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CONH}_2$  usw. in 1-Stellung substituierten Camphenhydrochloriden, so z. B. dem *Camphenhydrochlorid-1-carbonsäureamid* (V) als Folge des Platzwechsels von  $\text{CH}_3$  u. Cl Konst.-Änderung ein, weil das Halogen in die Nachbarschaft des C-Atoms 4, d. h. einer keine Seitenkette tragenden  $\text{CH}$ -Gruppe gelangt (VI), u. dadurch die bisher fehlende Möglichkeit einer n., mit Ringisomerisation verbundenen Camphenumlagerung zum *2-Chlorcamphan-4-carbonsäureamid* (VII) erhält, das gewonnen wurde u. dessen Konst. sich beweisen ließ. — Aus I entsteht also mit konz.  $\text{HCl}$  VII, das bei  $\text{HCl}$ -Abspaltung in das *Camphen-4-carbonsäureamid* (VIII) übergehen muß. — Verb. VIII ist ident. mit dem früher als *Camphen-2-carbonsäureamid* bezeichneten Amid. Danach sind die früher als *Camphen-2-carbonsäure*, *6-Chlorcamphan-2-carbonsäureamid*, *Camphenbromhydrat-2-carbonsäure*, *Camphenhydrat-2-carbonsäure*, *6-Oxycamphan-2-carbonsäure* u. *Campher-6-carbonsäure* jetzt als *Camphen-4-carbonsäure*, *2-Chlorcamphan-4-carbonsäureamid*, *Camphenbromhydrat-4-carbonsäure*, *Camphenhydrat-4-carbonsäure*, *2-Oxycamphan-4-carbonsäure* u. *Campher-4-carbonsäure* zu bezeichnen. — Unbeschadet der konstitutiven Änderungen bleibt aber die Tatsache bestehen, daß ebenso wie beim Camphenhydrochlorid das neu gebildete Camphen- (oder schließlich Camphan-) deriv. nach seinem räumlichen Bau dem opt. Antipoden des Ausgangsstoffes zugeordnet werden muß; die nunmehr als *Campher-4-carbonsäure* zu bezeichnende Säure muß also zur L-Campherreihe gehören, da sie ja mit Hilfe einer Camphenumlagerung 2. Art entstanden ist, u. die Eliminierung des Carboxyls muß zu L-Campher führen, falls die Säure aus D-Campher hergestellt worden war; es muß also auf diesem Wege die Verwandlung von D- in L-Campher u. umgekehrt möglich sein. — Der Beweis für die Notwendigkeit der obigen Umbenennungen wurde an der früher als *Dihydrocamphen-2-carbonsäure* beschriebenen Säure geführt, die der *-4-carbonsäure* X entspricht, weil sie sich nicht in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl chlorieren läßt, u. bei Ersatz von  $\text{COOH}$  durch  $\text{OH}$  ein tertiärer Alkohol XII entsteht. — Das *Acetylaminoamphen* (XIII, am N acetyliert) wird mit sd.  $10^0/10$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Teil zum Amin verseift, der Hauptteil zu *Campher* zers. Analog den Formeln V—VII folgt der Bldg. von XIV eine erneute Camphenumlagerung 2. Art zu XV, dessen Zers. zu Campher verständlich ist. Dieselbe Zers. zu Campher erfährt auch das Chlorurethan aus VII mit sd. konz.  $\text{HCl}$ . In beiden Fällen ist der Campher rechtsdrehend, wenn zur Darst. von I von D-Campher ausgegangen wurde. — Der erste experimentelle Beweis für die Umkehrung der opt. Zugehörigkeit bei einer Camphenumlagerung 2. Art, der sich nicht auf Racemisationsvorgänge stützt, wird folgendermaßen gegeben: *l-Campher-4-carbonsäure* (aus D-Campher)  $\rightarrow$  Amid (XVI)  $\rightarrow$  *4-Aminocampher*  $\rightarrow$  *4-Oxycampher* (XVII)  $\rightarrow$  *4-Oxycamphen-1-carbonsäureamid* (XVIII)  $\rightarrow$  *d-Campher-4-carbonsäure* u. ihr Amid. In diesem Kreislauf kommt eine einzige Camphenumlagerung 2. Art vor, u. entsprechend der Theorie: Umkehrung der Drehung; aus l-Säure wird d-Säure. Ändert aber eine einmalige Camphenumlagerung 2. Art die opt. Zugehörigkeit, so muß eine zweimalige die ursprüngliche ster. Zugehörigkeit wiederherstellen. — Zuletzt wird noch am *Campherdichlorid* eine 2,6-Umlagerung als nicht bestehend nachgewiesen; diese kann somit höchstens noch zur Erklärung von Racemisationserscheinungen herangezogen werden. — Das Umlagerungsprod. von Campherdichlorid ist nicht *2,6-Dichlorcamphan* (vgl. MEERWEIN u. WORTMANN, C. 1924. I. 764), sondern *2,4-Dichlorcamphan* (XIX), das sich über *4-Chlorcamphen* (XX) u. 4-Chlorisoborneol in *4-Chlorcampher* (XXI) überführen läßt; XXI entsteht auch aus 4-Aminocampher.





Versuche. *Camphen-1-carbonsäureamid* (I), aus d-Campher nach PASSERINI,  $[\alpha]_D = 74,2^\circ$  (in Eg. bei  $18^\circ$ ), F. 209–210°, gibt mit konz. HCl *2-Chlorcamphan-4-carbonsäureamid*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ONCl (VII); Krystalle, aus Lg., F. 128°;  $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$  (in A.). — Gibt mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. W. *Camphen-4-carbonsäureamid*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON (VIII); Blättchen aus verd. Essigsäure oder Xylol, F. 164–165°;  $[\alpha]_D^{19} = -30^\circ$  (in Aceton). Entsteht auch aus Camphen-4-carbonsäure mit SOCl<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. — Verb. I in konz. HCl gel. u. mit 2-Chlorcamphan-2-carbonsäureamid geimpft, ergibt entweder das Dichlorhydrat von I oder das Monochlorhydrat von VII. — Die Drehungswerte von *L,d-2-Chlorcamphan-2-carbonsäureamid* in m-Kresol bei 20° waren nach 0 Stdn. +4,92, nach 48 +1,0, nach 288 –2,6°; nach dieser Zeit lieferte die Lsg. nur I; die Drehungsänderung war also durch Abspaltung von HCl bedingt. — Die Drehungswerte von Camphen-4-carbonsäureamid ( $[\alpha]_D = -30^\circ$ ) in HCl-gesätt. A. bei 20° waren nach 7 Min. +9,5, nach 87 +5,25, nach 1300 0°; nach dieser Zeit lieferte die Lsg. VII mit W.,  $[\alpha]_D^{19} = +27^\circ$  (in Ä.); wird dagegen nach der ersten Polarisation (7 Min.) mit W. gefällt, resultiert unverändertes, linksdrehendes Ausgangsmaterial. Die Anlagerung von HCl an die Doppelbindung, die wie bei I Umkehrung der Drehung bewirkt, verläuft also hier augenblicklich; der langsame Abfall der Drehung ist der Umlagerung in VII zuzuschreiben. — *l-Camphen-4-carbonsäure*: d-6-Oxycamphan-2-carbonsäure gibt mit Ä. + rauchender HCl *Camphenchlorhydrat-2-carbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl; aus Bzn., F. 147–148°; entsteht auch aus Camphen-2-carbonsäure. Gibt in Alkali oder Carbonaten nach dem Ansäuern ein Gemisch von *Camphenhydrat-2-carbonsäure* u. *Camphen-2-carbonsäure*; letztere hat, aus PAe., F. 159°. Das Ausbeuteverhältnis von Oxysäure zu ungesätt. Säure schwankt sehr stark;  $[\alpha]_D^{19} = -50,5^\circ$ . — Die Säure, die neben der früher beschriebenen Camphenhydrat-4-carbonsäure aus der Camphenbromhydrat-4-carbonsäure entsteht, F. 158–159°, hat  $[\alpha]_D^{18} = -83,3^\circ$  (in CH<sub>3</sub>OH). — *Camphenbromhydrat-1-carbonsäure*, in Ä. bei 19° zeigte nach 0 Stdn. –1,58, nach 72 –0,5, nach 192 +1,1°; in Toluol bei 18° nach 0,41 Stdn. +0,33, nach 4 +2,0, nach 95 +4,1°; in Ä. bei 20° nach 5 Min. +0,5, nach 17 +4,5, nach 41 +6,20, nach 1080 +6,27°. — *Camphenbromhydrat-4-carbonsäure*, in Ä. bei 18°  $[\alpha]_D = +4,5^\circ$ , nach 48 Stdn. keine Abnahme der Drehung; in A. bei 18° nach 0 Stdn. +2,42, nach 72 +1,25, nach 216 –0,33 u. nach 600 –2,25°. — *Dihydrocamphen-4-carbonsäurechlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>OCl, aus der Säure + SOCl<sub>2</sub>; Kp.<sub>19</sub> 110–112°, F. ca. 40°; mit PCl<sub>5</sub> bei 140° unverändert. — Die Angabe von BREDT (vgl. C. 1919. I. 359), daß das *4-Methylcamphen-säurechlorid* ein gechlortes Chlorid u. Anhydrid liefert, wird nicht bestätigt. — *Urethylan des 2-Chlor-4-aminocamphans*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus VII mit Na-Methylat + Br bei 50°; aus PAe., F. 73–74°;  $[\alpha]_D^{18} = +15^\circ$  (in Ä.). Gibt mit sd. starker HCl *D-Campher* (wenn als Ausgangsmaterial zum Urethan D-Campher verwendet worden war);  $[\alpha]_D^{19} = +37,6^\circ$  (in A.). — *Urethylan des Campherimins*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus Campheriminnitrat (aus D-Campher) mit Alkali u. Chlorkohlensäuremethylester; Kp.<sub>16</sub> 136–137°; mit Säuren Zers. zu Campher;  $[\alpha]_D^{19} = -67^\circ$  (in Ä.). — *Chlorhydrat*, gibt mit W. das Urethylan + HCl. — *4-Aminocamphen* (XIII), aus dem Chlorurethan + KOH, CH<sub>3</sub>OH u. W.; bas. riechende M.; aus PAe., F. ca. 135°;  $[\alpha]_D^{19} = -90^\circ$  (in Ä.). — *Chlorhydrat* schm. noch nicht bei 290°;  $[\alpha]_D^{18} = -57^\circ$  (in W.);  $[\alpha]_D^{18} = +30^\circ$  (in konz. HCl). — *4-Acetylaminoamphen*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ON, Krystalle, aus Bzn., F. 141°;  $[\alpha]_D^{19} = -42^\circ$  (in Aceton). — Gibt mit sd. 10<sup>0</sup>/<sub>16</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *Campher*,  $[\alpha]_D^{19} = +42^\circ$  (in Ä.). — Das freie Amin bzw. das Aminsulfat bildet so keinen Campher. — *4-Acetylamino-dihydrocamphen*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, aus 4-Acetylaminoamphen in

Eg. mit Pd-BaSO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>; Krystalle, aus Bzn., F. 153—154°;  $[\alpha]_D^{20} = +10,7^\circ$  (in A.). — *Dihydrocamphen-4-carbonsäureamid*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON, aus VIII in Eg. mit Pd-BaSO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>; aus Lg., F. 126—130°; vermutlich ein Gemisch von Isomeren. — Gibt mit Na u. CH<sub>3</sub>OH + Br bei 50° das *Urethylan des 4-Aminodihydrocamphen*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N; aus PAe., F. 74 bis 75°. — Gibt mit KOH in CH<sub>3</sub>OH bei Siedetemp. *4-Aminodihydrocamphen*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N. — *Chlorhydrat*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N, HCl; Nadeln, aus A. + Ä. u. PAe. — Gibt in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50° + NaNO<sub>2</sub> u. Kochen mit methylalkoh. KOH *4-Oxydihydrocamphen*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O (XII), Kp.<sub>11</sub> 87—89°; Kp.<sub>30</sub> 105°; aus PAe., F. 133—134°. Wird durch Chromsäure + W. u. Eg. bei 70° nicht verändert. — *Acetat*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>12</sub> 104—105°; riecht ähnlich Bornylacetat. — Racemisierung von *Isobornylchlorid*, aus Camphen von  $[\alpha]_D = -69^\circ$ , zeigt in Ä.  $[\alpha]_D = +28,8^\circ$ ; bei 20° in m-Kresol nach 6 Min. 6,2, nach 56 3,0, nach 300 Min. 0,6°; in m-Kresol + CH<sub>3</sub>OH (2:1), gesätt. mit HCl nach 11 Min. 8,0, nach 83 3,6, nach 290 Min. 0,6°; in Phenol + CH<sub>3</sub>OH (2:1), gesätt. mit HCl nach 8 Min. 7,13, nach 34 4,2, nach 79 2,0°. — *2-Oxycamphan-4-carbonsäure*; *d,l-Säure* entsteht aus d-Camphen-1-carbonsäure mittels der BERTRAM-WALBAUMSchen Rk. (vgl. IV. Mitt.), mit H. Essigsäure u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; die *d-Säure* entsteht aus d-Camphen-1-carbonsäure mit Trichloressigsäure bei 60—70° (4 Stdn.);  $[\alpha]_D^{20} = +15,7^\circ$  (in A.), bei 48-std. Erhitzen mit Trichloressigsäure erhält man  $[\alpha]_D^{20} = +10^\circ$  (in A.). — *Campher-4-carbonsäure*, über das Amid gereinigt, Krystalle, aus W., F. 238—240°; die aus der 2-Oxycamphan-4-carbonsäure  $[\alpha]_D^{20} = +15,7^\circ$  hergestellte Campher-4-carbonsäure zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -19,5^\circ$  (in A.). — Gibt mit SOCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> *l-Campher-4-carbonsäureamid*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XVI); aus Xylol, F. 207—208°. — *Urethylan des 4-Aminocampher*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus 4-Campher-carbonsäureamid + Na u. CH<sub>3</sub>OH + Br bei 50°; Krystalle, aus Bzn. oder PAe. + CCl<sub>4</sub>, F. 117°. — Gibt mit konz. HCl bei Siedetemp. *4-Aminocampher*; aus Bzn., F. 230—232°; fast geruchlos; wss. Lsg. alkal. gegen Lackmus. — *Chlorhydrat*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON, HCl, nicht hygroskop. — *Acetylverb.* C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N; Krystalle, aus Toluol, F. 122—123°. — Gibt mit NaNO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *l-4-Oxycampher*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (XVII), Krystalle, aus Bzn., F. 250°; wird durch Chromsäure nicht angegriffen;  $[\alpha]_D^{17} = -16^\circ$  (in A.). — Neben XVII entsteht die *Carbonsäure* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>; Krystalle, aus verd. Essigsäure, F. 155—158° (unscharf); ist ungesätt., entfärbt in sodaalkal. Lsg. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. Die Säure gibt in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein *Lacton*, aus PAe., F. 142°. — *4-Oxycampheroxim*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus Toluol, F. 212°; geruchlos. — *4-Oxycamphersemicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle, aus verd. A., F. 236—238°. — *4-Acetoxycampher*, Kp.<sub>11</sub> 132°; riecht ähnlich Bornylacetat. — *l-4-Oxycamphen-1-carbonsäureamid*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XVIII), aus Oxycampheroxim mit HNO<sub>2</sub> u. KCN; Nadeln, aus Ä., F. 201—203° (schwache Zers.);  $[\alpha]_D^{18} = -28,5^\circ$  (in A.). — Gibt bei Hydrierung in Eg. mit H<sub>2</sub> u. Pd-BaSO<sub>4</sub> Verb. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus Xylol oder W., F. 138—140°. — *d-Campher-4-carbonsäureamid*, Bldg. aus XVIII in konz. HCl, aus Xylol, F. 206—207°. — *d-Campher-4-carbonsäure*, aus W., F. 240°;  $[\alpha]_D^{18} = +18,5^\circ$  (in CH<sub>3</sub>OH). — *d,l-4-Chlorisoborneol*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OCl, Bldg. aus sogen. Chlorcamphen, nach MEERWEIN (C. 1924. I. 764) mit Chlortricyclen verunreinigt, mit Trichloressigsäure bei 60—70° u. Verseifung des Trichloracetats mit 33%<sub>ig</sub>. KOH u. CH<sub>3</sub>OH; aus CH<sub>3</sub>OH, F. 235—236°; riecht schwach borneolartig. — Gibt in Eg. mit Chromsäure u. 20%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *d,l-4-Chlorcampher*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCl (XXI); aus PAe., F. 198—199°; riecht campherartig. — *Oxim* C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ONCl; aus verd. CH<sub>3</sub>OH oder Bzn., F. 158—160°. — *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>Cl; aus verd. Essigsäure, F. 260—264° (Zers.). — Verb. XXI entsteht auch aus d,l-4-Aminocampherchlorhydrat in konz. HCl mit CuCO<sub>3</sub> u. Einleiten von Nitrosylchloriddämpfen. — *d,l-Isonitroso-4-chlorcampher*, aus XXI in Ä. mit Na u. Amylnitrit; aus Xylol, F. 174—175°. — Gibt mit 40%<sub>ig</sub>. CH<sub>2</sub>O-Lsg. + konz. HCl *d,l-4-Chlorcampherchinon*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl; aus A., F. 219—220°; leuchtend gelb. — Gibt mit Perhydrol u. Eg. *d,l-3-Chlorcamphersäureanhydrid* (XXII), aus Eg., F. 233—234°; l. in Alkali erst nach längerem Erhitzen damit. — Gibt in Chlf. mit NH<sub>3</sub> u. Erwärmen mit W. *Camphansäureamid* (XXIII), aus Aceton oder A., F. 194—195°. — Isonitroso-4-chlorcampher wird in Chlf. mit PCl<sub>5</sub> u. Kochen mit 20%<sub>ig</sub>. KOH unter Abspaltung von HCN zers. (LIEBIGS Ann. 489. 193—224. 1/10. 1931. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst.)

BUSCH.

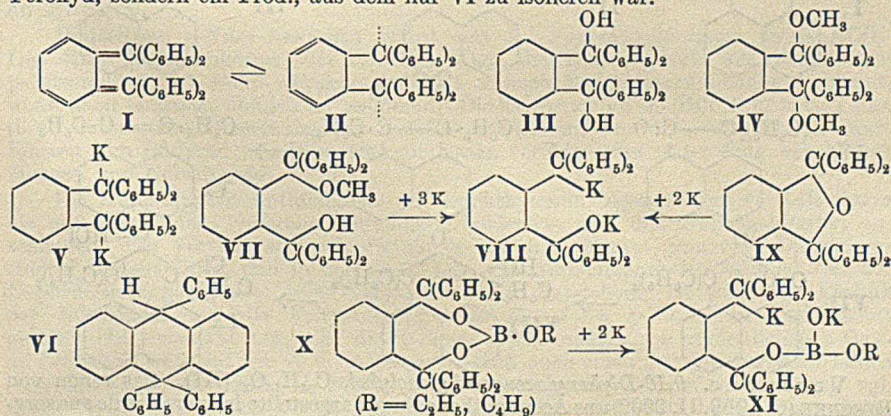
Richard A. Smith und Samuel Natelson, *Die Einwirkung von aliphatischen Oxyden auf aromatische Verbindungen. Die Darstellung von substituierten Dibenzylen*. Da sich Dibenzylreste in zahlreichen Isochinolinalkaloiden finden, untersuchen Vff. die Darst. von Dibenzylderivv. SCHAARSCHMIDT, HERMANN u. SZEMZÖ (C. 1926. I. 90) erhielten aus Äthylenoxyd u. Bzl. bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. HCl Dibenzyl u. geringe Mengen β-Phenyläthylalkohol; dieses Verf. ließ sich wesentlich vereinfachen; man braucht nur



Äthylenoxyd in ein Gemisch von  $\text{AlCl}_3$  u. überschüssigem Bzl. eintropfen zu lassen; die Ausbeuten sind besser als nach dem Verf. von SCHAAERSCHMIDT. Zur Erklärung der Rk. nehmen Vff. Bldg. eines Additionsprod.,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{AlCl}_2$ , aus Äthylenoxyd u.  $\text{AlCl}_3$  an, das entweder mit 1 Mol Bzl. unter Bldg. von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , oder mit 2 Moll Bzl. unter Bldg. von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  reagiert. — Vff. erhielten aus Äthylenoxyd u. Bzl. +  $\text{AlCl}_3$  ca. 65% *Dibenzyl* (Prismen aus A., F. 52°) u. ca. 5%  $\beta$ -Phenyläthylalkohol (D.<sup>20</sup> 1,033,  $n_D^{20} = 1,5200$ ), aus Äthylenoxyd, Brombenzol u.  $\text{AlCl}_3$  70% *4,4'-Dibromdibenzyl* (Prismen aus A., F. 115°), aus Bzl., Propylenoxyd u.  $\text{AlCl}_3$  46%  $\alpha$ -Methyldibenzyl (Kp.<sub>10</sub> 147°, D.<sup>21</sup> 0,990;  $n_D^{20} = 1,5700$ ) u. 8% *1-Phenyl-2-oxyproman* (Kp.<sub>10</sub> 102°, D.<sup>21</sup> 1,023;  $n_D^{20} = 1,5433$ ), aus Brombenzol, Propylenoxyd u.  $\text{AlCl}_3$  32% *4,4'-Dibrom- $\alpha$ -methyldibenzyl*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ , Tafeln aus A., F. 95°. Bei den Umsetzungen mit Brombenzol wurde nicht versucht, die Alkohole zu isolieren. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3476—79. Sept. 1931. New York, Univ.)

OSTERTAG.

**G. Wittig und M. Leo,** *Über das Tetraphenyl-o-xylylen.* (Vgl. C. 1929. II. 423.) Die von den Vff. erneut (vgl. SCHLENCK u. BRAUNS, C. 1915. I. 1121) versuchte Darst. des *Tetraphenyl-o-xylylens* (I), das vermutlich im Gleichgewicht mit dem Biradikal II stehen würde, führte nicht zum Ziel. Der Weg sollte über  $\text{III} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{V}$  zu II führen. III ließ sich glatt aus *o*-Phthalsäuredimethylester mit *Phenyllithium* darstellen (Phthalsäureanhydrid gab ein uneinheitliches Prod., aus dem  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$  isoliert werden konnte). Dieser neue Weg zur Darst. ditertiärer Glykole aus Dicarbonsäureestern wurde noch am Beispiel des Diphensäuredimethylesters u. *o*,*o'*-Dimethoxydiphensäuredimethylesters erprobt. Das Li-Salz von III ließ sich mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bis 100° nicht umsetzen, bei 160° bzw. 120° entstand IX. Über das Monokaliumsalz (ein Dikaliumsalz ließ sich aus III u. K nicht darstellen) konnte III glatt in VII überführt werden, das aber mit Methylalkoh. HCl wiederum IX gab. Bei der Einw. von K auf VII tritt nebeneinander Ätherspaltung u. H-Substitution unter Bldg. des leuchtend roten VIII ein, das auch aus IX mit K-Na entsteht. VIII wird von A. unter Bldg. des *1*-[*Diphenylloxymethyl*]-2-[*diphenylmethyl*]-benzols (vgl. HALLER u. GUYOT, Bull. Soc. chim. France [3]. 31 [1904]. 984, die das Carbinol irrtümlich als Methyläther ansprechen) entfärbt. — Während III mit Isoamylnitrit u.  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  nicht reagiert, wurden durch Umesterung mit  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  bzw.  $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  die entsprechenden *Borsäureester des Tetraphenyl-o-xylylenglykols* X erhalten, die mit W. den partiell versetzten Borsäureester (R = H), mit NaOH III, mit Mineralsäuren IX gaben. Die Ätherspaltung von X mit K-Na lieferte ein Gemisch von VI u. V, aus dem nach der Alkoholyse u. Einw. von Eg. + HCl VI isoliert wurde (vgl. HALLER u. GUYOT, l. c.). — Erst die Einw. des *2-Phenylisopropylkaliums* auf III führte endlich zum Dikaliumsalz von III, das mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in IV überging. Letzteres ist außerordentlich säureempfindlich u. geht schon an der Laboratoriumsluft in IX über. Die Ätherspaltung in Dioxan lieferte V, aus dem nach ZIEGLER (C. 1924. II. 323) mit Tetramethyläthylendibromid das K entfernt wurde. Es tritt selbst bei -50° sofort Entfärbung unter Bldg. von VI ein. Das Biradikal II isomerisiert sich also in statu nascendi sofort zu VI. — V liefert mit  $\text{O}_2$  kein Peroxyd, sondern ein Prod., aus dem nur VI zu isolieren war.

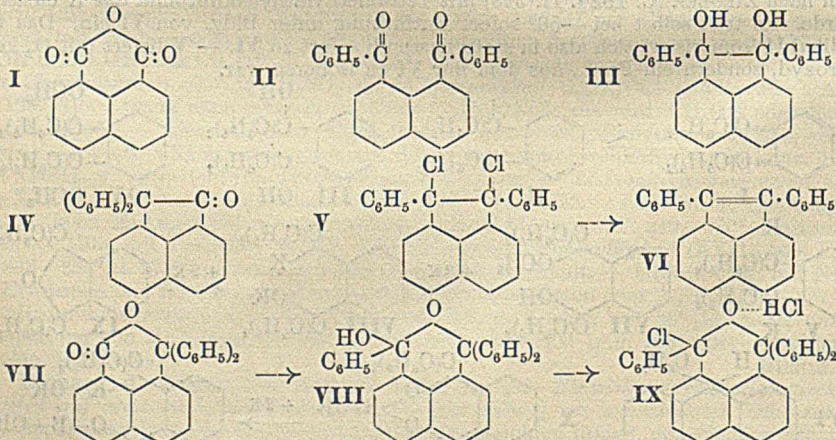


Versuche. *Phenyllithium* wurde nach ZIEGLER u. COLONIUS (C. 1930. I. 3044) XIII. 2.

aus Li-Band dargestellt u. in einem Vorratsgefäß mit angeschmolzener Burette aufbewahrt. — *Li-Salz* des *o-Bis-[diphenyloxymethyl]-benzols*,  $C_{32}H_{24}O_2Li_2$ . Aus *o-Phthal-säuredimethylester* u. dem vorigen in Ä. Daraus mit W. das freie *Glykol* III, F. 203,5°. *K-Salz*,  $C_{32}H_{24}O_2K$ . *Borsäuremonoäthylester*,  $C_{34}H_{26}O_3B$  (X). F. 201—202,5°. *Bor-säuremonobutylester*,  $C_{36}H_{33}O_3B$  (X). F. 161—162°. Beide Ester spalten sich mit K-Na in Dioxan unter Bldg. einer grünblauen Lsg., die bald in Dunkelrot umschlägt. — *o,o'-Bis-[diphenyloxymethyl]-diphenyl*, F. 252—253°. — *o,o'-Dimethoxy-o'',o''-bis-[diphenyloxymethyl]-diphenyl*,  $C_{40}H_{34}O_4$ . F. 278—280°. Daraus in sd. Eg. das Anhydrid,  $C_{40}H_{32}O_3$ , F. 314—316°. — *Monomethyläther* des *o-Bis-[diphenyloxymethyl]-benzols*,  $C_{33}H_{28}O_2$ . Aus dem K-Salz von III mit  $CH_3J$ . F. 195—196°. — *1-[Diphenyloxymethyl]-2-benzhydrylbenzol*,  $C_{32}H_{26}O$ . Aus dem vorigen oder 1,1',4,4'-Tetraphenyl-dihydrobenzofuran (IX) mit K-Na (Bldg. von VIII), sowie anschließender Alkohololyse. F. 217—219°. — *Dimethyläther* des *o-Bis-[diphenyloxymethyl]-benzols* (IV). Die Darst. des Phenylisopropyl-K sowie die Bldg. des Dikaliumglykols von III wurden zu einer Operation zusammengefaßt. Aus letzterem mit  $CH_3J$ , F. 179,5—180,5°. Gibt mit  $CH_3MgJ$  kein  $CH_4$ . Mit Säuren entsteht IX, F. 174—176°. — *o-Bis-[diphenylmethyl]-benzol*,  $C_{32}H_{26}$ . Aus dem durch Ätherspaltung des vorigen mit K-Na in Dioxan entstandenen rotbraunen V u. A. F. 146,5°. — *9,9',10-Triphenyldihydroanthracen* (VI). Aus V nach ZIEGLER (l. c.) oder durch Einleiten von  $O_2$ . F. 224—226,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2395—2405. 14/10. 1931. Marburg, Chem. Inst.)

BERSIN.

**G. Wittig, M. Leo und W. Wiemer, Über die unterschiedliche Reaktionsweise von Phenylmagnesiumbromid und Phenyllithium gegenüber Naphthalsäurederivaten.** (Vgl. C. 1931. I. 778.) Gelegentlich von Verss. zur Darst. des *1,8-Bis-[diphenylmethyl]-naphthalins* aus dem *1,8-Bis-[diphenyloxymethyl]-naphthalin* wurde ein bemerkenswerter Gegensatz in der Wirkungsweise von Phenylmagnesiumbromid u. Phenyllithium aufgedeckt. — *Naphthalsäureanhydrid* (I) sowie *1,8-Dibenzoylnaphthalin* (II) lieferten mit überschüssigem  $C_6H_5MgBr$  unter Red. ein Paar stereoisomerer *9,10-Diphenylacenaphthylenglykole* (III), die beide durch Pinakolinumlagerung in *9,9-Diphenylacenaphthenon* (IV) übergingen. In Chlf.-Lsg. in der Kälte entsteht hingegen aus beiden mit HCl das gleiche V, welches mit Cu in VI übergeführt werden konnte. — Mit 2 Mol  $C_6H_5Li$  ergab I das Lacton VII, welches ein weiteres  $C_6H_5Li$  addieren kann unter Bldg. einer Verb., der Vff. die Konst. eines *Halbacetals* VIII zuschreiben. Das gleiche Halbacetal entsteht aus *Naphthalsäuredimethylester*, sowie II mit  $C_6H_5Li$ . VIII gibt mit HCl in Eg. das Oxoniumsalz eines Chlorids IX. — Dieses unterschiedliche Verh. des *Phenylmagnesiumbromids* (bzw. *Diphenylmagnesiums*) u. *Phenyllithiums* erklären Vff. durch den mehr polaren Bau des Aryllithiums, das sich deshalb leichter an den Dipol der CO-Doppelbindung addiert. Eine weitere Steigerung der Anlagerungsfähigkeit war vom salzartigen *Phenylnatrium* zu erwarten, das denn auch in rascher Umsetzung II in VIII verwandelte.



**Versuche.** *9,10-Diphenylacenaphthylenglykol*,  $C_{24}H_{18}O_2$  (III). Das schon von BESCHKE (C. 1909. II. 2009) aus Acenaphthenchinon dargestellte Isomere wurde aus sorgfältig gereinigtem I u.  $C_6H_5MgBr$  erhalten, F. 155—156°. In ähnlicher Weise entstand

aus II das andere Isomere vom F. 171—173°. — *9,10-Diphenylacenaphthylendichlorid*,  $C_{24}H_{16}Cl_2$  (V), F. 185° (Zers.). — *9,10-Diphenylacenaphthylene*,  $C_{24}H_{16}$  (VI). Orangefarbene Nadeln, F. 159,5—161°. Mit konz.  $H_2SO_4$  blauviolette Lsg. — *Lacton der 1-[Diphenylloxymethyl]-8-naphthalincarbonsäure*,  $C_{24}H_{16}O_2$  (VII). Aus I u. 2 Mol  $C_6H_5Li$ . F. 203—204°. — *Halbacetal des 1-[Diphenylloxymethyl]-8-benzoylnaphthalins*,  $C_{30}H_{22}O_2$  (VIII). Aus dem vorigen oder II mit je 3 Mol  $C_6H_5Li$  oder aus Naphthalsäuredimethylester mit 4—6 Mol  $C_6H_5Li$ . F. 202—203,5°. Daraus mit HCl in Eg. das *Oxoniumsalz des Chlorids*,  $C_{30}H_{22}OCl_2$  (IX). F. 153—155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2405—11. 14/10. 1931. Marburg, Chem. Inst.)

BERSIN.

**Hans Th. Bucherer und Egbert Möhlau**, *Über Antidiazotate und ihre Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen in Substanz und auf der Faser*. Bei der Kupplung von Antidiazotaten in alkal. Medium wird die Lsg. durch das dem Nitrosamin entstammende Alkali noch stärker alkal., als sie vor der Farbstoffbdg. war:  $R' \cdot N_2 - ONa + R'' - ONa \rightarrow R' \cdot N_2 \cdot R'' - ONa + NaOH$ . Da eine mittelbare Rückverwandlung des Diazokörpers in den Synekörper durch Säurewrk. bei diesen Vorgängen nicht in Frage kommt u. da nach HANTZSCH eine unmittelbare Rückverwandlung der stabilen Anti- in die labile Synform nicht möglich ist, kommt für diese Art der Farbstoffbdg. in alkal. Lsg. nur die Kupplungsfähigkeit des seine Antikonfiguration beibehaltenden Antikörpers in Frage. — Es wird die Haltbarkeit der techn. wichtigen Mischungen von Antidiazotat u. Azokomponente in Abhängigkeit von der Alkalikonz. an folgenden Beispielen untersucht: *p-Nitroantidiazobenzol-Na* mit  $\beta$ -Naphthol, mit *2,3-Oxynaphthoesäurearylid* (*Naphthol AS*), mit dem Farbstoff *Naphthionsäure-diazo-m-phenylendiamin*, mit dem Kondensationsprod. aus *1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure* u. *Aceton* (*Nitrogen B*), sowie *Antidiazotat* aus *p-Nitro-o-anisidin* mit  $\beta$ -Naphthol. Durch Vorklotzen des mit dem Gemisch zu bedruckenden Baumwollgewebes mit alkalibindenden Mitteln (außer  $CaCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaHCO_3$  u. Acetaten insbesondere  $MgCl_2$ ) wird der die nachfolgende Entw. störende Überschuß von Ätznatron beseitigt. Nachfolgendes Waschen entfernt aus dem Gewebe leicht das überschüssige anorgan. Salz. Bei Verwendung von Gips oder  $MgNH_4PO_4$  verläuft die Kupplung zu träge u. unvollständig.

Am Beispiel verschiedener Naphtholsulfonsäuren zeigen Vff., daß die Farbstoffbdg. mit dem *Antidiazotat des p-Nitranilins* („Nitrosaminrot“) wenn auch langsamer als beim weit energ. wirkenden *Diazoniumchlorid* („Azophorrot“), so doch bei höheren Temp. bis zu 100°, sehr geringer Ätzalkalität u. mäßiger Sodaalkalität sehr gut möglich ist. Nur die *2,1-Naphtholsulfonsäure* vermag erst nach Abspaltung der Sulfogruppe zu Pararot zu kuppeln (vgl. BUCHERER u. TAMA, C. **1930**. II. 1529.)

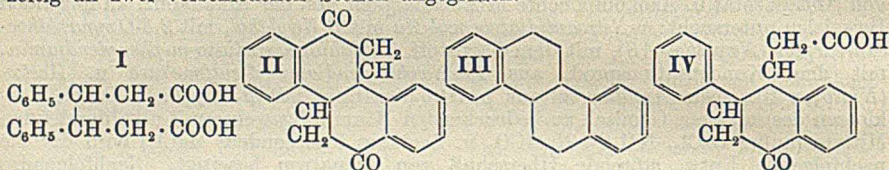
Es wurde eine verbesserte maßanalyt. Best.-Methode der *2,1-Säure* ausgearbeitet: Zu einem Gemisch der Lsgg. von überschüssigem *p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid* u. mit  $NaHCO_3$  neutralisierter *2,1-Säure* (Bldg. der Diazooxyverb.) wird HCl (Bldg. von Pararot) u. ein Überschuß einer eingestellten Lsg. des Na-Salzes der *2,6-Naphthylaminsulfosäure* zugegeben, dann mit  $NaHCO_3$  neutral gemacht. Aus der zur Rücktitration der *2,6-Säure* verbrauchten Menge Diazoniumsalzlg. berechnet sich der Geh. an *2,1-Säure*.

*Diazotiertes p-Nitro-o-anisidin* liefert mit *2,1-Naphtholsulfonsäure* in  $NaHCO_3$ -Lsg. einen Zwischenkörper, der in seinen Eigg. der Diazooxyverb. aus diazotiertem *p-Nitranilin* u. *2,1-Säure* weitgehend ähnelt u. auch Benzoldiazoniumchlorid scheint, wenn auch langsam, ähnlich zu reagieren. Die im Anschluß an BUCHERER u. TAMA (l. c.) untersuchte Umsetzung des *Antidiazotats des p-Nitranilins* mit der *2,1-Säure* führten zum Endprod. wie beim Diazoniumsalz, verliefen aber unter Bldg. erheblicher Mengen von Nebenprod.

Die Kupplung des Antidiazotats mit Naphthylaminabkömmlingen verläuft träger als mit Naphtholen, während Aminonaphtholderiv. sich den Naphtholderiv. anschließen. Ein Vorteil bei der Verwendung von Antidiazotat gegenüber Diazoniumchlorid besteht darin, daß in der alkal. Lsg. aus Aminonaphtholen lediglich auf der Naphtholseite gekuppelte reine Oxyazofarbstoffe entstehen. Es wird der Einfluß der Alkalikonz. auf die Farbstoffbdg. von *K*-, *J*- u.  $\gamma$ -Säure mit Antidiazotat geprüft. In sodaalkal. Lsg. gibt die *K*-Säure anscheinend einen einheitlichen *o*-Oxyazofarbstoff, während die  $\gamma$ - u. *J*-Säure daneben auch einen *p*-Oxyazofarbstoff bilden (vgl. WANNER, C. **1925**. II. 1095). Bzgl. der eingehenden Vers.-Beschreibung vgl. Original. (Journ. prakt. Chem. **131**. 193—258. Aug. 1931. München, Techn. Hochschule.)

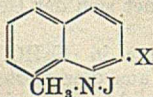
BERSIN.

**Julius v. Braun und Gerhard Imisch**, *Die relative Bildungsleichtigkeit von Ringen*. III. *Neue Synthese des Chrysens*. (II. vgl. C. 1928. I. 1767.) Es konnte früher gezeigt werden, daß die Anlagerung eines C-Sechsrings an den Benzolkern mit Hilfe der intramolekularen FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. leichter als die Angliederung eines Fünf- u. eines Siebenringes erfolgt. In Übereinstimmung damit entsteht aus dem Chlorid der  $\beta, \beta'$ -Diphenyladipinsäure (I) nicht Bishydrindon, sondern ein Diketon II. Aus der *meso*-Form von I entsteht ein Diketon, dessen zwei ringförmig gebundenen Ketten  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$  auf zwei verschiedenen Seiten der durch die Benzolkerne u. die sie verbindende  $-\text{CH} \cdot \text{CH}-$ Kette hindurchgehenden Ebene liegen, während aus der *rac.* Form von I ein isomeres Diketon entsteht, in dem die  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ Ketten auf derselben Seite dieser Ebene liegen. Dasselbe gilt für die aus ihnen durch Red. erhältlichen KW-stoffe III u. erst deren Dehydrierung lieferte das gleiche Endprod., nämlich *Chrysen*. — Die Red. von II zu III mit HJ + P verlief in beiden Fällen glatt. Die CLEMENSEN-Red. des Diketons der *rac.* Säure gab hingegen ein hochmolekulares CH-Prod.; aus dem Diketon der *meso*-Säure entstand (nach Zusatz von A.) fast ausschließlich der Diäthylester der *meso*-Säure, der auch aus *meso*-I mit A. + HCl, nicht aber aus IV, erhalten wurde. Eigenartigerweise ist die *Ketosäure* IV, die als Nebenprod. bei der Cyclisierung des Chlorids der *meso*-Säure entsteht, durchaus beständig, so daß Vff. annehmen, bei der obigen doppelten Ringsprengung würde das Molekül von II gleichzeitig an zwei verschiedenen Stellen angegriffen.



**Versuche.** *meso*-Diketon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (II). Aus dem *meso*-Chlorid von I mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  oder PAe. neben I u. dem folgenden. Wl. in A., aus Eg. F. 295° (nach Sintern bei 285°). — *Ketophenyltetralinessigsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (IV). Aus A. F. 148°. *Semicarbazon*, F. 225°. — *meso*-Diphenyladipinsäurediäthylester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ . Aus A. Blättchen, F. 114°. — *meso*-KW-stoff (III). Nicht ganz rein bei der Einw. von HJ + P auf das *meso*-Diketon. Kp.<sub>0,3</sub> ca. 160°. Daraus durch Überleiten über PbO im  $\text{CO}_2$ -Strom bei beginnender Rotglut *Chrysen*, F. 248°. — *rac.* Diketon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (II). Aus dem *rac.* Chlorid von I mit  $\text{AlCl}_3$  neben I. Ll. in organ. Lösungsm., F. 182—184°. *Semicarbazon*, F. 305°. — *rac.* KW-stoff (III),  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ . Aus dem Vorigen mit HJ + P. Kp.<sub>0,5</sub> ca. 140°, F. 50—55°. Dehydrierung liefert *Chrysen*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2461—65. 14/10. 1931. Frankfurt a. M., Chem. Inst.) BERSIN.

**J. B. Cohen, K. E. Cooper und P. G. Marshall**, *Einige  $\alpha$ -Alkylamino- und  $\alpha$ -Arylamino-derivate des Chinolinmethojodids*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1931.



I. 311 u. früher) wurden durch Kondensation von 2-Jodchinolinmethojodid u. seinem 6-Methoxyderivat mit  $\text{NH}_3$  u. geeigneten Aminen Verbb. vom nebenst. Typus mit X =  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{NR}_2$  u.  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{NR}_2$  dargestellt. Alle Verbb. besitzen weder antisept., noch trypanocide Eigg.

**Versuche.** *2-Jodchinolinmethojodid*. Nach HAMER (C. 1928. I. 1773). — *6-Methoxy-2-chlorchinolin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONCl}$ . Aus 6-Methoxychinolin über *6-Methoxy-N-methylchinolinol*-(2) (aus PAe. Nadeln, F. 80°). Aus A., PAe. oder Bzl. Platten, F. 107—108°. — *6-Methoxy-2-jodchinolinmethojodid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ONJ}_2$ . Aus vorigem mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 100° (36 Stdn.). Hellgelbe Krystalle. —  $\beta$ -[Diäthylamino]-äthylamin. [ $\beta$ -Bromäthyl]-phthalimid mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  im Rohr 6 Stdn. auf 110° erhitzt, Prod. mit 20%<sub>ig</sub> HCl 2—3 Stdn. gekocht, nach Stehen Filtrat eingedampft, festes KOH eingerührt, mit Bzl. ausgezogen. Kp.<sub>20</sub> 75°, an der Luft rauchend. —  $\gamma$ -[Diäthylamino]-propylamin. Ebenso aus [ $\gamma$ -Brompropyl]-phthalimid. Kp.<sub>20</sub> 90°, an der Luft rauchend. — [ $p$ -Aminobenzyl]-diäthylamin. *p*-Nitrobenzylbromid u.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  in wenig A.  $\frac{1}{2}$  Sde. erhitzt, in verd. HCl gel., Filtrat alkalisiert, ausgeäthert, A.-Rückstand in A. mit Sn u. konz. HCl reduziert. Kp.<sub>20</sub> 177—178°. — [ $p$ -Aminophenäthyl]-diäthylamin. Phenäthylbromid mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt, in verd. HCl gel., isoliertes Amin (Kp.<sub>20</sub> 120—122°) bei  $-10$  bis  $-5^\circ$  in  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) getropft, auf Eis gegossen, alkalisiert, ausgeäthert, Nitroverb. wie oben reduziert. Kp.<sub>20</sub> 170—175°. — *2-Aminochinolin*-

*methojodid*. Aus 2-Jodchinolinmethojodid mit sd. alkoh.  $\text{NH}_3$  (1 Stde.). Aus A. gelbe Nadeln, F. 250—251°. — Bei den folgenden Namen ist die immer wiederkehrende Endung „*chinolinmethojodid*“ fortgelassen. — 2-[*Dimethylamino*]-. Analog. Aus A. gelbe Nadeln, F. 199—200°. — 2-[*Diäthylamino*]-,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 202° (Zers.). — 2-*p-Anisidino*-,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{J}$ . Darst. in 60<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A. Aus W. hellgelbe Nadeln, F. 230—231°. Liefert mit alkoh.  $\text{NH}_3$  eine J-freie Base, wahrscheinlich  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3): \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 114—115°; *Methojodid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{J}$ , aus W. u. verd. A. goldgelbe Platten, F. 185° (Zers.). — 2-*o-Anisidino*-,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{J}$ , aus W. hellgelbe Nadeln, F. 224—225°. Daraus wie vorst. J-freie Base, gelbe Nadeln, F. 95—96°; *Methojodid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{J}$ , aus A. Nadeln, F. 192° (Zers.). — 2-*Piperidino*-,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 195°. — 2-[*Chinaldyl-(6')-amino*]-,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{J}$ . Mit 6-Aminochinaldin. Aus W., dann A. orangene Plättchen, F. 170°. — *N,N'-Dichinolyl-(2)-äthylendiaminmethojodid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{J}_2$ . Mit Äthylendiamin. Aus A. krystallisiert, 3 Stdn. mit Acetanhydrid gekocht, mit W. gefällt. Aus W. farblose Krystalle, F. 286—288°. — 2-[*γ-Diäthylamino-β-oxypropyl-amino*]-,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Mit 1-Amino-3-[diäthylamino]-propanol-(2) (dieses vgl. D. R. P. 473219, C. 1929. II. 350) zunächst als *Hydrojodid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}_3\text{J}_2$ , aus A. mkr. Krystalle. Mit alkoh.  $\text{NH}_3$  die freie Verb., F. 180°. — 2-[*β-Diäthylaminoäthyl-amino*]- als *Hydrojodid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{J}_2$ . Darst. ohne A. (Dampfbad, 1/2 Stde.). Aus W. Prismenbüschel, F. 241° (Zers.). — 6-*Methoxyderiv.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}_3\text{J}_2$ . Darst. unter Zusatz von Pyridin, nachher verd. HJ zugesetzt. Nadeln, F. 203—204°. — 2-[*γ-Diäthylamino-propyl-amino*]- als *Hydrojodid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{J}_2$ . Darst. in Bzl. Aus W. Prismen, F. 216° (Zers.). — 6-*Methoxyderiv.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ON}_3\text{J}_2$ . Mit Pyridin. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 229—230°. — 2-[*p-Aminoanilino*]-*chinolinidihydrochlorid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Aus 2-Chlorchinolin u. p-Aminoacetanilid; mit alkoh. HCl verseift. Blättchen, F. ca. 270° (Zers.). — 2-[*p-(Dimethylamino)anilino*]-*chinolinmethojodid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{J}$ . In 60<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A. als *Hydrojodid* (gelbbraune Nadeln), welches in A. durch Pyridin zerlegt wird. Rotbraune Nadeln, F. 241° (Zers.). Mit alkoh. HCl das *Hydrochlorid*, F. ca. 205° (Zers.). Mit alkoh.  $\text{NH}_3$  die halogenfreie Base, aus Ä. Nadeln, F. 129,5°; mit  $\text{CH}_2\text{J}$  unter Druck das *Methojodid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}$ , aus W. gelbbraune Nadeln, F. 223—224° (Zers.). — 2-[*p-(Diäthylamino-methyl)anilino*]- als *Hydrojodid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{J}_2$ . Mit [*p-Aminobenzyl*]-diäthylamin in Bzl. Aus W. gelbe Prismen, F. 241°. — 6-*Methoxyderiv.* Mit Pyridin. Aus verd. HCl das *Hydrochlorid*, hellgelbe Prismenbüschel, F. 245° (Zers.). — 2-[*p-(Diäthylaminoäthyl)anilino*]- als *Hydrojodid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{J}_2$ . Mit [*p-Aminophenäthyl*]-diäthylamin u. Pyridin in A. bei Raumtemp. (24 Stdn.). Aus A. wenig HCl, dann W. chamoisfarbene rhomboedr. Krystalle. — 6-*Methoxyderiv.*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ON}_3\text{J}_2$ . Bei 45° (16 Stdn.). Aus verd. HCl oder HJ braune Nadeln, F. 260° (Zers.). (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108. 130 bis 137. 2/4. 1931. Leeds, Medical School.)

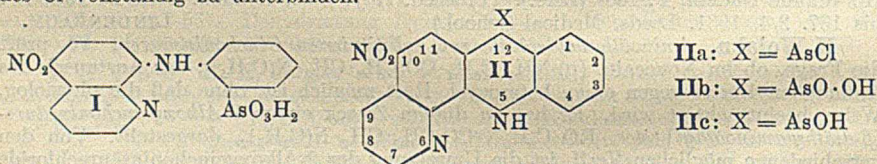
LINDENBAUM.

**H. Wojahn**, *Aminoäthanolderivate von substituierten Cinchoninsäuren*. Vf. prüft die Frage, ob im Novocain,  $(p) \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , der Austausch des Aminophenylrestes gegen einen heterocycl. Rest möglich ist, ohne daß die physiolog. Wrkg. beeinträchtigt wird. Er hat zu diesem Zweck einige 2-Alkoxycinchoninsäure-[*β-diäthylaminoäthyl*]-ester,  $\text{RO} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , dargestellt. Von den verschiedenen möglichen Verff. ist die Umsetzung der 2-Alkoxycinchoninsäurechloride mit *β*-Diäthylaminoäthanol das einfachste, aber sowohl bei der Darst. der Chloride, welche nicht isoliert werden, als auch bei der folgenden Umsetzung ist besondere Vorsicht erforderlich, damit die Hydrolyse der Alkoxygruppe vermieden wird. Die Ausbeuten betragen dann zwischen 65 u. 80<sup>0</sup>/<sub>o</sub>. Die neuen Ester wirken lokalanästhesierend, u. zwar steigt die Wrkg. von R =  $\text{C}_2\text{H}_5$  zu  $\text{C}_6\text{H}_5$  u. fällt dann zu  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ . — Wenn die Rk. der Säurechloride mit dem Aminoalkohol zu lebhaft verläuft, so entsteht der in Ä. wl. 2-Oxycinchoninsäure-[*β-diäthylaminoäthyl*]-ester, F. 125—126°, welcher nicht anästhesierend wirkt.

**Versuche**. 2-*Äthoxycinchoninsäure*. 2-Chlorcinchoninsäure in alkoh.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . Lsg. 1/2 Stde. kochen, verdampfen, in verd. HCl lösen, Filtrat mit Soda neutralisieren, mit Na-Acetat fällen. Aus W., F. 145—146°. — 2-[*Propyloxy*]-*cinchoninsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Mit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa}$  in  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Krystalle aus W., F. 136°. — 2-[*Isopropyloxy*]-*cinchoninsäure*, aus verd. A., F. 150°. — 2-[*Butyloxy*]-*cinchoninsäure*, F. 111°. — 2-[*Isobutyloxy*]-*cinchoninsäure*, F. 140—141°. — 2-[*Isoamlyloxy*]-*cinchoninsäure*, F. 122°. — 2-[*β-Diäthylaminoäthoxy*]-*cinchoninsäure*. Mit Lsg. von Na in *β*-Diäthylaminoäthanol. Rückstand liefert mit 25<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. HCl das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , Krystalle aus A. + Ä., F. 185°. — 2-Oxycinchoninsäure-[*β-chloräthyl*]-ester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$ . 2-Oxy-

cinchoninsäure mit 5 Teilen Glykolchlorhydrin u. 5% konz.  $H_2SO_4$  2 Stdn. auf 110 bis 120° erhitzen, mit W. u. Soda fällen. Aus A., F. 205°. Entsteht auch aus 2-Äthoxy-cinchoninsäure oder deren Chlorid mit Glykolchlorhydrin unter Abspaltung des  $C_2H_5$ . — 2-Alkoxy-cinchoninsäurechloride: Betreffende Säure in Bzl. lösen, 2 Moll.  $SOCl_2$  zugeben, kurz auf W.-Bad schwach erwärmen, im Vakuumexsiccator über KOH absaugen, bis alles im Bzl. gel. ist. — 2-Äthoxycinchoninsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester. 2 Moll.  $\beta$ -Diäthylaminoäthanol in 2 Teilen W. lösen, unter starkem Kühlen u. Schütteln Lsg. von 1 Mol. Chlorid in Bzl. eintropfen, von Zeit zu Zeit Sodalsg. zugeben, Bzl.-Lsg. filtrieren u. dest. Kp., 225—227°, farbloses Öl, an der Luft schnell gelbbraun. Durch Lösen in wenig A., Zusetzen von alkoh. HCl (1 Mol.) u. Fällen mit Ä. das *Monohydrochlorid*, aus A. + Ä., F. 185° (vgl. Schwz. P. 131926; C. 1929. II. 2105), sll. in W., neutral (auch die folgenden). — 2-[Propyloxy]-cinchoninsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester,  $C_{19}H_{26}O_3N_2$ , Kp., 230°. *Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{27}O_3N_2Cl$ , F. 165°. — 2-[Isopropyloxy]-cinchoninsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, Kp., 232°. *Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{27}O_3N_2Cl$ , F. 173°. — 2-[Butyloxy]-cinchoninsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, Kp., 242—245°. *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{29}O_3N_2Cl$ , F. 149°. — 2-[Isobutyloxy]-cinchoninsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, Kp., 245°. — 2-[Isoamyloxy]-cinchoninsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, Kp., 256°. — Diese beiden Ester geben keine festen Hydrochloride. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 422—27. Juni 1931. Kiel, Univ.) LB.

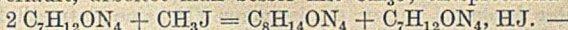
**Robert Henry Slater**, *Arsenhaltige Chinolinverbindungen*. III. *Synthese von o-5'-Nitro-8'-chinolylaminophenylarsinsäure, 12-Chlor-10-nitro-5,12-dihydrochinbenzarsazin und 10-Nitrochinbenzarsazinsäure*. (II. vgl. C. 1931. I. 1762.) I konnte durch Kondensation von o-Aminophenylarsinsäure mit 8-Brom-5-nitrochinolin nicht erhalten werden. Die Synthese gelang durch Kondensation von o-Bromphenylarsinsäure mit 5-Nitro-8-aminochinolin (schlechte Ausbeute). I geht, in Analogie zu den in der II. Mitt. (I. c.) genannten Verbb., durch Red. mit  $SO_2$  (+ J) in A.-HCl in das Hydrochlorid von IIa über, das durch Oxydation mit  $H_2O_2$  die amphotere Arsazinsäure IIb bildet, deren Alkalisalze in Lsg. ähnliche Farbrkk. zeigen wie die von GIBSON u. JOHNSON (C. 1929. II. 2194) beschriebenen Nitrophenarsazinsäuren, in denen die  $NO_2$ -Gruppe ebenfalls in m-Stellung zum As steht. IIa geht durch Hydrolyse leicht in IIc über, das mit HCl in der Hitze IIa zurückliefert. Auch kann IIc durch  $H_2O_2$  in Ggw. von Essigsäure zu IIb oxydiert, u. dieses in A.-HCl mit  $SO_2$  zu IIa reduziert werden. — Die Tatsache, daß das Cl-Atom in IIa durch Hydrolyse leicht abgespalten wird, ist interessant im Hinblick auf das in der II. Mitt. (I. c.) genannte 12-Chlor-7-methoxy-11-methyl-5,12-dihydrochinbenzarsazin, das aus W. unverändert umkrystallisiert werden kann. Im Gegensatz zu IIa scheint hier die Nähe des stark polaren Chinolin-N-atoms die große Rk.-Fähigkeit des Cl vollständig zu unterbinden.



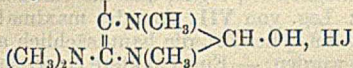
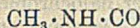
**Versuche. 8-Brom-5-nitrochinolin.** Aus 8-Aminochinolin durch Diazotierung, Rk. mit CuBr u. schließlich Nitrierung. Gelbliche Kristalle, F. 136—137°. — Die Kondensation mit o-Aminophenylarsinsäure in Amylalkohol in Ggw. von  $K_2CO_3$  (+ Cu u. J) ergab sehr wenig unreines IIa, in der Hauptsache 5-Nitro-8-oxychinolin, F. 172 bis 173°, u. unverändertes Ausgangsprod. zurück. — 5-Nitro-8-aminochinolin. Aus der 8-Bromverb. u. gesätt. methylalkoh.  $NH_3$  im Bombenrohr bei 140°. Aus Bzl. orange Nadeln, F. 196—197°. — o-5'-Nitro-8'-chinolylaminophenylarsinsäure,  $C_{15}H_{12}O_5N_3As$  (I). Durch Kondensation des vorigen mit o-Bromphenylarsinsäure unter Bedingungen wie oben. Aus Essigsäure flache, gelbe Nadeln, F. 264—265°. Löslichkeitseigg., Farbrkk., Salze, von denen einige in wss. Lsg. gelatinieren (vgl. II. Mitt.). — 12-Chlor-10-nitro-5,12-dihydrochinbenzarsazin (IIa). Darst. des *Hydrochlorids*,  $C_{15}H_{10}O_2N_3Cl_2As$ , durch Red. von I mittels  $SO_2$  (+ J) in A.-HCl. Dunkelrote, federähnliche Nadeln, F. 258—260° (Zers.). — 10-Nitrochinarsazinsäure,  $C_{15}H_{10}O_4N_3As$  (IIb). Durch Oxydation des vorigen mit  $H_2O_2$ . Aus Essigsäure gelbe Nadeln, bei 300° Zers., bei 310° noch nicht schm. Löslichkeitseigg., Farbrkk., Salze (Gelb-Bldg.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1938 bis 1943. Aug. Edinburgh, Royal College of Physicians Lab.) PANGRITZ.

Heinrich Biltz und Hans Rakett, *Methylkaffeidin*. (Vgl. C. 1928. II. 565.) Da

die l. c. kurz erwähnte Methylierung des *Kaffeidins* mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  langsam u. leicht unvollständig verläuft, arbeitet man besser mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , entsprechend der Rk.:



*Methylkaffeidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_4$ . Kaffeidin mit 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$  vermischt (starke Erwärmung), nach ca. 2 Stdn. Krystalle mit Chlf. verrieben, Filtrat mit W., dann Soda geschüttelt, wss. Lsgg. mit Chlf. ausgezogen, Chlf.-Lsgg. verdampft. Aus PAe. tafelige Prismen, F. 98—99°, sll. in W. usw., wl. in Ä., PAe. — Obige Krystallmasse ist *Kaffeidinhydrojodid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{J}$ , Prismen, F. 247—249° (Zers.), ll. in W. — *Methylkaffeidinperchlorat* vgl. l. c. *Chloroaurat*,  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_4)\text{AuCl}_4$ , citronengelbe, sehr zersetzliche Prismen. — *Silbermethylkaffeidinnitrat*,  $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_4)]\text{NO}_3$ . Mit  $\text{AgNO}_3$  in W., Filtrat stark gekühlt. Krystalle, zl. in W., zersetzlich. — *Kaffeidinchloroplatinat*,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_4)_2\text{PtCl}_6$ , aus W. orangene Krystalle. *Chloroaurat*,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_4)\text{AuCl}_4$ , wein- bis bräunlichrote Prismen, nicht umkrystallisierbar. *Hydroborfluorid*,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_4)\text{BF}_4$ , aus  $\text{HBF}_4$ -haltigem A. Krystalle, F. 219° (Zers.). Aus dem Nitrat mit  $\text{KSCN}$  das *Hydrorhodanid*,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_4)\text{SCN}$ , aus W. Prismen, F. 197°. — *2-Thiotheobromin* (?),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}$ . Voriges Hydrorhodanid 2 Stdn. auf 160—170° erhitzt, aus W. umkrystallisiert, aus sd. verd. Lauge (Kohle) + Säure umgefällt. Tafeln, F. 298°, l. in konz. Säuren, durch W. gefällt. Zuerst bildet sich wohl Kaffeidin-8-thiocarbonamid, u. dann erfolgt Ringschluß unter Austritt von  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . — Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ , HJ. Gleiche Mengen Methylkaffeidin u.  $\text{CH}_3\text{J}$  schwach erwärmt, Krystallbrei mit etwas Chlf. verrieben. Aus Aceton

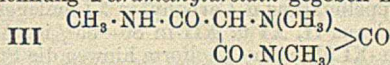
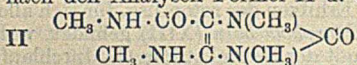


Krystalle, F. 153° (Zers.). Setzt sich mit  $\text{AgNO}_3$  um. — Aus dieser Rk. schließen Vff., daß Methylkaffeidin das 8-*Methylderiv.* ist. Sie schreiben der neuen Verb. vorläufig nebenst. Formel zu. — Erhitzt man Kaffeidin mit

Methyl- oder Äthylharnstoff, leitet in die Schmelze bei 160°  $\text{HCl}$  u. nimmt mit A. auf, so erhält man *Theobromin*. Der Alkylharnstoff zerfällt in  $\text{R}\cdot\text{NH}_2$  u.  $\text{HNCO}$ ; letztere lagert sich an das 8-ständige  $\text{NH}$  an; darauf Ringschluß unter Austritt von  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . Analog bildet sich mit symm. Dimethylharnstoff *Kaffein*, mit symm. Diäthylharnstoff *1-Äthyltheobromin* (aus Essigester, F. 163—164°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1970 bis 1974. 16/9. 1931.)

LINDENBAUM.

**Heinrich Biltz und Paul Nachtwey**, *E. Fischers Tetramethylureidin*. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 3013) hat durch Zers. der *Tetramethylharnsäure* (I) mit n.  $\text{KOH}$  bei Raumtemp. ein Hauptprod. von F. 166—168° (korr.) erhalten, welchem er nach den Analysen Formel II u. die Bezeichnung *Tetramethylureidin* gegeben hat.

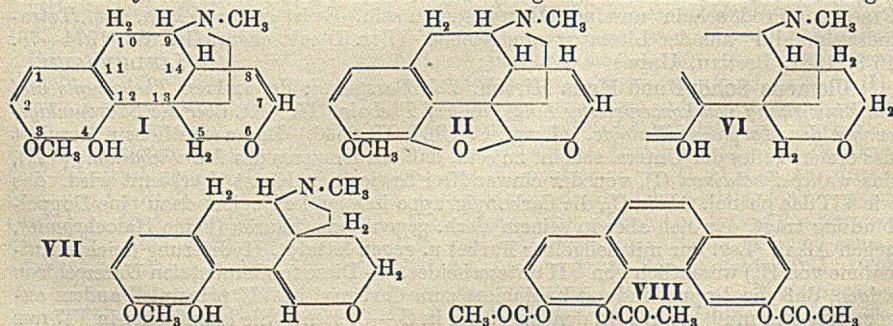


Später hat GATEWOOD (C. 1925. II. 1979) die Einw. von Lauge auf I untersucht u. als Hauptabbauprod. *1,3-Dimethylhydantoin-5-carbonsäuremethylamid* (III) von F. 179 bis 180° isoliert, II jedoch nicht gefunden. Vff. haben genau nach FISCHERS Vorschrift gearbeitet u. neben III nur ein wenig unveränderte I isolieren können. Gleiches Resultat mit n.  $\text{NaOH}$  u. 2-n. Lauge; mit letzterer erfolgt die Umsetzung schneller. Durch 2-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 2-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 0,25-n.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bei Raumtemp., ferner durch 4-n.  $\text{NaOH}$  bei 0° wird I nicht angegriffen. Auch Zusatz von  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ -Lsg. änderte obiges Rk.-Bild nicht. Durch alkoh.  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ -Lsg. wird I weder bei 22° in 50 Stdn. noch bei 115—120° in 24 Stdn. verändert. Es gelang auch nicht,  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  an III anzulagern. FISCHERS Prod. scheint unreines III gewesen zu sein. Es ist zu empfehlen, das „Tetramethylureidin“ aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1974—76. 16/9. 1931. Breslau, Univ.)

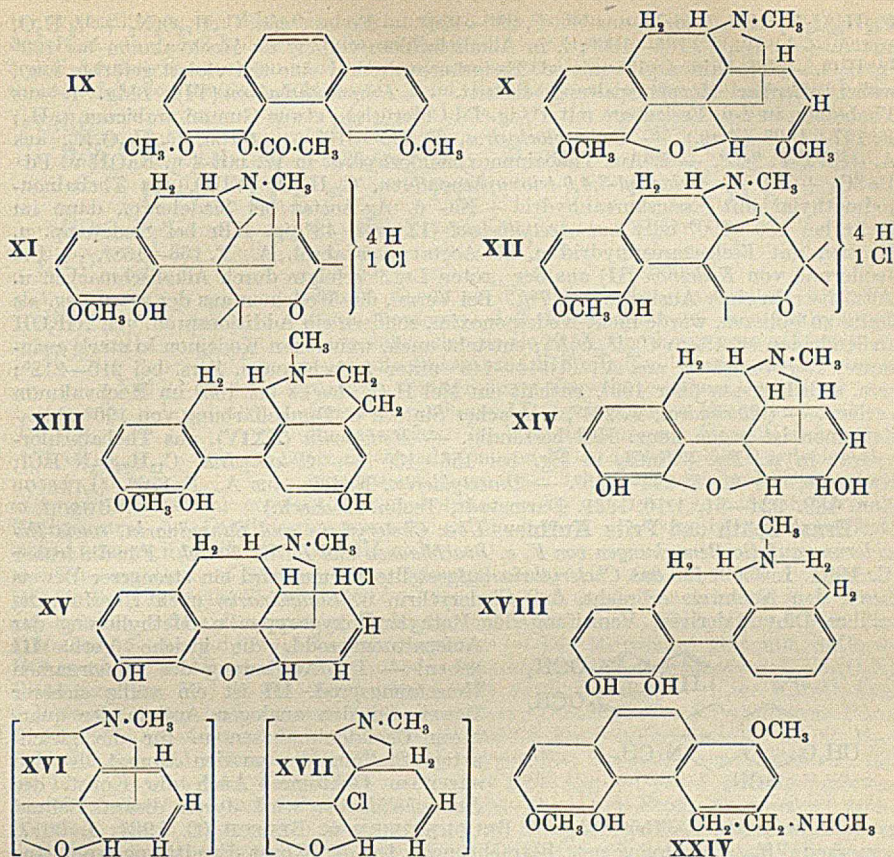
LINDENBAUM.

**Clemens Schöpf und Hans Hirsch**, *Die Darstellung des wahren Thebainons und die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Thebain*. II. Mitt. über die Säureumlagerungen der *Morphiumalkaloide*. (I. vgl. C. 1927. II. 2546.) Das wesentlichste Resultat des ersten Teiles der Unts. scheint zu sein, daß ein Isomeres des *Metathebainons* (VII), das wahre *Thebainon* (I), von der einwandfrei bewiesenen Konst. I erkannt wird, das wie VII das phenol.  $\text{OH}$  in  $\text{C}_4$ , die Carbonylgruppe in  $\text{C}_6$  u. konjugiert dazu eine Doppelbindung trägt, das sich aber in seinem Verh. gegen konz. Säuren (keine Halochromie), gegen Alkali (Lsg. nur mit hellgelber Farbe) u. gegen katalyt. Hydrierung (leichte Aufnahme von  $\text{H}_2$ ) wesentlich von VII unterscheidet. — Diese fundamentalen Unterschiede zeigen, daß die Doppelbindung konjugiert zum Carbonyl in VII prinzipiell anders angeordnet sein muß, als in I, in dem sie sicher in  $\text{C}_7$ — $\text{C}_8$  steht. Sie kann daher in VII nur

die Stellung  $C_5-C_{13}$  einnehmen. Die Auffindung von I ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Formel VII (vgl. l. c.). — Die Verseifung des Methoxyls in  $C_3$  bei I unter Bedingungen, unter denen bei Derivv. des isomeren VII keine Entmethylierung eintritt, ist auffallend, desgleichen, daß bei I der O an  $C_6$  bei der Morpholspaltung erhalten bleibt. — Beim Eintragen in konz. HCl reagiert *Thebain* (X) ebensowenig wie bei der katalyt. Hydrierung in einer einzigen Richtung. Es wird vielmehr durch drei unabhängige Rkk. in dreierlei Weise verändert. Zu etwa 7% wird es zu *Kodein* (II) verseift. Ein anderer Teil wird unter Verseifung der Enoläthergruppe an  $C_6$  u. unter Öffnung der O-Brücke in das Zwischenprod. XI mit dem Thebainskelett (Seitenkette in  $C_{13}$ ) verwandelt. Der Rest geht unter Verseifung der Enoläthergruppe, unter Pinakolinumlagerung u. Öffnung der O-Brücke in das Zwischenprod. XII (Seitenkette in  $C_{14}$ ) über, das ebensowenig wie XI in Substanz isoliert werden konnte, dessen Existenz aber auf indirektem Wege bewiesen worden ist (vgl. l. c.). Diese 3 Verb. liegen nebeneinander in der „roten Lsg.“ von Thebain in konz. HCl vor. — Bei Zimmertemp. wandelt sich II nicht oder nur äußerst langsam in XI oder XII um; ein Gleichgewicht zwischen XI u. XII wird für unwahrscheinlich gehalten. Bei der Formel für XI wird angenommen, daß die Verb. im Ring III ein Cl-Atom trägt, das bei der Red. mit  $SnCl_2$  u. HCl durch H ersetzt wird; sicher ist für das Zwischenprod. XI nur das Thebainskelett (Seitenkette in  $C_{13}$ ), das phenol. OH in  $C_4$ , das Carbonyl in  $C_6$  u. die Doppelbindung in  $C_7-C_8$ . — Genaue Angaben über die Mengenverhältnisse von XI u. XII in der „roten Lsg.“ von Thebain in konz. HCl können nicht gemacht werden. Ein colorimetr. Vergleich der halochromen Lsgg. von VII u. I in konz. HCl, der exakt nicht möglich ist, ergab, daß die von I nur etwa halb so tief gefärbt ist, wie eine gleich konz. Lsg. von VII. Aus der maximalen Ausbeute von VII bei der Red. der roten Lsg. mit  $SnCl_2$  bei 70°, die hauptsächlich auf XII beruht, kann auf ca. 50% von XII geschlossen werden. — Eine exaktere colorimetr. Best. ergab, daß beim Eintragen von Thebain in konz. HCl 2,7-mal soviel des Zwischenprod. XII entsteht, als wenn man Thebain in eine Lsg. von  $SnCl_2$  in HCl einträgt. Die Menge von XII ist von der Art des Eintragens von I in die HCl abhängig; Schwankungen in der Farbtiefe oder in der Ausbeute an VII gingen nicht über eine Fehlergrenze von 10% hinaus. — Die Vorgänge, die sich beim Erwärmen der roten Lsg. mit  $SnCl_2$  auf 70° abspielen, sind folgende: Kodein (II) geht in Thebainon (I), zum kleinen Teil in *Meta-thebainon* (VII) über, wobei der letztere Übergang über XII verlaufen dürfte. Aus XI bildet sich Thebainon (I); ob sich aus XI auch etwas VII über XII hinweg bildet, ist nicht zu entscheiden; XII dürfte nur VII geben, da es nicht wahrscheinlich ist, daß sich das konjugierte System in XII in die viel weniger stabile Anordnung von Benzolkern, Doppelbindung u. Carbonyl in XI umlagert. Beim Erhitzen der roten Lsg. für sich allein wird aus II, XI u. XII in 80–85%ig. Ausbeute *Morphothebain* (XIII) gebildet, wobei II u. XI über eine Enolform hinweg die Stufe XII mit der Seitenkette in  $C_{14}$  durchlaufen müssen. Andere Mengenverhältnisse an Red.- u. Zwischenprodd. findet man, wenn man Thebain in eine fertige Lsg. von  $SnCl_2$  in konz. HCl einträgt u. dann auf 70° erwärmt; die Ausbeute an I ist dann bedeutend größer, an VII wesentlich niedriger. — Vff. vervollständigen ihre frühere (l. c.) Arbeit noch in folgenden Punkten: Der Übergang von Morphin (XIV) in *Apomorphin* (XVIII) unter dem Einfluß von konz. HCl erfolgt über  $\beta$ -Chloromorphid (XV), von hier aus durch HCl-Abspaltung (XVI) u. Wiederanlagerung von HCl im umgekehrten Sinne unter gleichzeitiger Pinakolinumlagerung (XVII) u. Aromatisierung des Ringes III (*Apomorphin*, XVIII). — Die Meinung der Vff. über die *Umwandlung des Thebains in Thebenin* wird in längerer Diskussion zum Ausdruck ge-





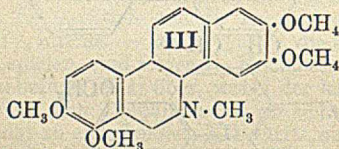


bracht (vgl. Original); sie ist mit Sicherheit weder beweisbar noch widerlegbar, während die Theorie des *Überganges von Thebain in Morphothebain* u. von *Morphin in Apomorphin* bewiesen ist, da das für die Aufklärung des Umlagerungsmechanismus wesentliche Zwischenprod. **XII** experimentell sichergestellt wurde, da es gelang, es in Form seines Red.-Prod., Metathebainon, zu isolieren.

**Versuche.** *Thebainon*,  $C_{18}H_{21}O_3N$  (I), Bldg. 1. in über 50% Ausbeute, wenn man *Thebain* bei Zimmertemp. in eine Lsg. von  $SnCl_2$  in konz. HCl einträgt u. dann auf 70° erwärmt neben wenig *Metathebainon* (VII); 2. aus *Thebain* in 12% Ausbeute, wenn man die rote halochrome Lsg. von *Thebain* in konz. HCl mit  $SnCl_2$  bei 70° reduziert, wobei als Hauptprod. *Metathebainon* (VII) entsteht; 3. aus *Kodeinon* beim Eintragen in eine Lsg. von  $SnCl_2$  in konz. HCl bei Zimmertemp. u. Red. bei 70° in 44% Ausbeute neben wenig *Metathebainon*. Arbeitet man die Rk.-Lsg. auf, ohne vorher auf 70° zu erhitzen, so erhält man aus dem in Alkali l. Teil eine Base vom F. 90—100° (Jodhydrat 230°), die unreines *Thebainon* oder eine neue Base darstellt, u. *Thebainon*, aus dem in Alkali unl. Teil in etwa 45% Ausbeute eine Base, aus Accton, F. 155—158° (Oxim, verkohlt von 305° ab); die Konst. dieser Verb. ist unbestimmt; vielleicht ist sie das Oxim eines dimolekularen Red.-Prod. des *Kodeinons*. — Löst man *Kodeinon* in konz. HCl u. gibt dann  $SnCl_2$  zu u. reduziert bei 70°, so erhält man aus dem in Alkali l. Teil *Thebainon* (25%) u. *Metathebainon* (3%), aus dem in Alkali unl. Teil (49%) *Kodein*. — *Thebainon*,  $C_{18}H_{21}O_3N + \frac{1}{2} H_2O$  (I), Nadeln, aus A., F. 151—152°; gibt das  $\frac{1}{2} H_2O$  bei 100° im Vakuum ab; l. in Alkali mit citronengelber Farbe; wird daraus durch  $NH_4Cl$  wieder ausgefällt; l. in konz. HCl u.  $H_2SO_4$  farblos; verharzt völlig mit konz. HCl bei 100°. — *Jodhydrat*,  $C_{18}H_{21}O_3N, HJ$ , aus verd. Essigsäure + KJ; Nadeln, aus W., F. 258—259°. — *Jodmethylat*,  $C_{19}H_{24}O_3NJ$ , Nadeln, aus A., F. 223°. — *Oximchlorhydrat*,

$C_{18}H_{22}O_3N_2 \cdot HCl$ , Nadeln, aus W., F. 290—291°. — Freies Oxim,  $C_{18}H_{22}O_3N_2 + \frac{1}{2} H_2O$ , aus A. + h. W., F. 185—186°; l. in Alkali farblos; verliert im Hochvakuum bei 100°  $\frac{1}{2} H_2O$ . — Thebainon gibt mit sd. Essigsäureanhydrid eine tief violett gefärbte Lsg., wobei offenbar Morphospaltung eintritt. — *Dihydrothebainon* (VI), Bldg. 1. aus Thebainon in 2-n. Essigsäure mit 1/0<sub>ig</sub>. Pd-Chlorürslg., etwas Gummi arabicum u. H<sub>2</sub>; F. 147—150° (Zers.). — *Oximchlorhydrat*, F. 306—310°. — *Oxim*,  $C_{18}H_{22}O_3N_2$ , aus A. + W., F. 245°. — 2. aus Thebainonoximchlorhydrat in W. mit 4-n. NaOH u. Pd-BaSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>. — *Triacetyl-3,4,6-trioxyphenanthren*,  $C_{20}H_{16}O_8$  (VIII), aus Thebainonjodmethylat mit Essigsäureanhydrid + Na- u. Ag-Acetat bei Siedetemp., dann im Rohr bei 180—190° oder aus *Acetylthebaol* (IX) mit 48/0<sub>ig</sub>. HBr bei Siedetemp. u. Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat; aus absol. A., F. 166—168°. — Die Isolierung von *Kodeinon* (II) aus der „roten Lsg.“ erfolgte durch Alkalischemachen u. Ausäthern in einer Ausbeute von 70/0. Bei Vers., das Kodeinon aus der roten Lsg. als Oxim zu isolieren, wurde nicht Kodeinonoxim, sondern ein Additionsprod. von NH<sub>2</sub>OH an Kodeinon erhalten:  $C_{18}H_{22}O_3N_2$ ; entsteht auch, wenn man Kodeinon in stark essigsaurer Lsg. oximiert; aus A., F. 144—146° unter Aufschäumen, Zers. bei 210—212°; zers. sich langsam über 100°, enthält ein Mol H<sub>2</sub>O, das es bei 100° im Hochvakuum verliert. — *Chlorhydrat*, F. 204°, schwaches Sintern u. Dunkelfärbung von 190° ab. — Kodeinon ist gegen konz. HCl beständig. — *Methebenin* (XXIV), aus Thebainchlorhydrat in w. Eg. + SnCl<sub>2</sub> in Eg. bei 150—160°. — *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCl$ ; Krystalle, aus A., F. 244—245°. — *Diacetylderiv.*, Nadeln, aus A., F. 176°. (LIEBIGS Ann. 489. 224—51. 1/10. 1931. Darmstadt, Techn. Hochsch.) BUSCH.

**Ernst Späth und Fritz Kuffner**, *Über Chelerythrin und Sanguinarin, sowie Erwiderung auf die Bemerkungen von F. v. Bruchhausen und H. W. Bersch*. Für die früher (C. 1931. I. 3569) für das *Chelerythrin* aufgestellte Formel wird ein strengerer Beweis durch den Nachweis erbracht, daß *Chelerythrin* u. *Sanguinarin* nach Überführung in ihre Dihydroderiv., Verseifung der Methylendioxygruppen u. Methylierung der Aufspaltungsprod. die gleiche Verb. III geben. — Die Auffindung des gemeinsamen Umsetzungsprod. III ist ein völlig sicherer Beweis für den analogen Aufbau der quartären Chelidoniumbasen u. für die gleichartige Stellung der an den arom. Kernen sitzenden O-Atome. Auch die Konst. des *Homochelidonins* wird durch diesen Befund

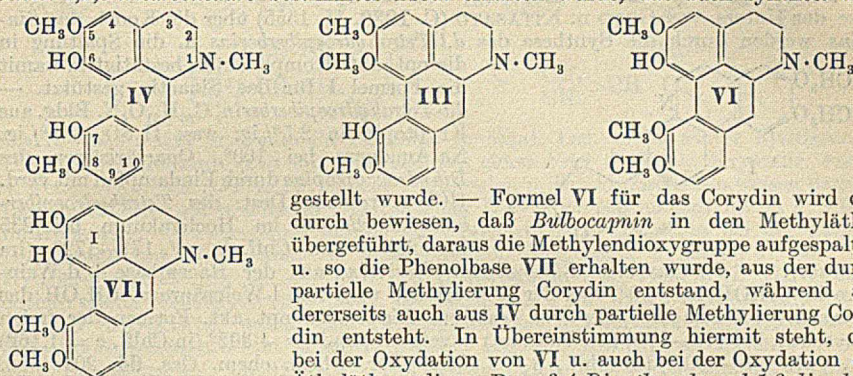


genauer bewiesen. — Gegenüber v. BRUCHHAUSEN u. BERSCH (C. 1931. I. 3017) bemerken Vf., daß phylogenet. Betrachtungen bei der Konst.-Ermittlung wohl eine wichtige Rolle spielen, aber nicht als Beweis für eine endgültige Formel angesehen werden können; ihre Ergebnisse sind deshalb eine notwendige Ergänzung der Beweisführung für die Konst. der untersuchten Chelidoniumbasen.

**Versuche.** *Hydrochelerythrin*, aus Chelerythrinchlorid mit Zn-Staub u. verd. HCl; Krystalle, aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH, F. 163—164°, nach Übertreiben bei 0,0004 mm Druck u. 145—165°, F. 166—167°. — Gibt mit Phloroglucin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, am Rückflußkühler erhitzt, nach Methylierung in CH<sub>3</sub>OH mit Diazomethan *3,4,6,7-Tetramethoxy-11,12-dihydro-N-methyl-α-naphthophenanthridin*,  $C_{22}H_{23}O_4N$  (III); nach Dest. bei 0,001 mm u. 205—215°, aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH, F. 182—183° (im Vakuum). — *Hydro-sanguinarin*,  $C_{29}H_{15}O_4N$ , aus Sanguinarinnitrat in h. W. + Zn-Staub + rauch. HCl am Rückflußkühler; nach Dest. bei 0,5 mm u. 170—210°, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH, F. 188 bis 189° (im Vakuum). — Gibt mit Phloroglucin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. bei Siedetemp. nach der Methylierung mit Diazomethan Verb. III. — Als Nebenprod. wurden Krystalle, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 227—228°, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2034—38. 16/9. 1931. Wien, Univ.) BUSCH.

**Ernst Späth und Franz Berger**, *Zur Konstitution des Corydins, Isocorydins und Corytuberins und eine Synthese des Corydins*. (Vgl. GADAMER, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 249 [1911]. 641. 669 u. Go. C. 1930. I. 235.) Da nach GADAMER *Corytuberin* durch partielle Methylierung in *Corydin* u. *Isocorydin* übergeht, ist die Stellung der OH-Gruppen des Corytuberins entscheidend für die in den beiden anderen Alkaloiden. — Da bei der Oxydation des aus Corytuberin u. Diazoäthan erhaltenen *Diäthyläthercorytuberins 4-Methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonensäure* entsteht, muß im Corytuberin ein OH bei 7, das andere bei 5 oder 6 sitzen. Formel IV für Corytuberin wird dadurch bewiesen, daß es mit so viel Diazoäthan behandelt wurde, daß

im wesentlichen die Bldg. eines Gemisches der beiden möglichen Monoäthyläther erzielt wurde u. daß bei der Oxydation dieses Gemisches neben der *4-Methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäure* ein höher sd., in Form des *Methylimid*s als *5-Methoxy-4-äthoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure* bestimmtes Prod. erhalten wurde, das auch synthet. dar-

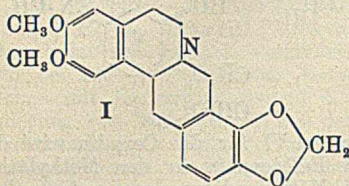


gestellt wurde. — Formel VI für das Corydin wird dadurch bewiesen, daß *Bulbocapnin* in den Methyläther übergeführt, daraus die Methylendioxygruppe aufgespalten u. so die Phenolbase VII erhalten wurde, aus der durch partielle Methylierung Corydin entstand, während andererseits auch aus IV durch partielle Methylierung Corydin entsteht. In Übereinstimmung hiermit steht, daß bei der Oxydation von VI u. auch bei der Oxydation des Äthyläthers dieser Base *3,4-Dimethoxybenzol-1,2-dicarbonsäure* (*Hemipinsäure*) erhalten werden konnte. — Da das Isocorydin durch partielle Methylierung des Corytuberins entsteht u. die Formel des Corydins eindeutig feststeht, kommt ihm die Struktur III sicher zu.

**Versuche.** *5-Methoxy-6-oxo-2-formylbenzoesäure*. Aus Opiansäure + rauch. HCl im Rohr bei 100°, F. 155—156°. — Gibt mit absol. A. + Diazoäthan in Ä. *5-Methoxy-6-äthoxy-2-formylbenzoesäure*,  $C_{11}H_{12}O_5$ , mit roter rauch.  $HNO_3$  (D. 1,52) in Eg. *5-Methoxy-6-äthoxy-2-formyl-3-nitrobenzoesäure*. — Die Nitrosäure gibt mit  $SnCl_2$  + HCl in sd. W. *3-Äthoxy-4-methoxyanhydro-6-aminobenzol-1,2-dicarbonsäure*,  $C_{11}H_{11}O_5N$ ; Blättchen, aus W., F. 162—163° (Zers.), mit verd. Sodaslg. + 2% ig.  $KMnO_4$ -Lsg. *6-Nitro-4-methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*; *Dimethylester*; Krystalle aus PAe., F. 86—87°. — *6-Amino-4-methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäuredimethylester*,  $C_{13}H_{17}O_6N$ , aus dem Nitroester in  $CH_3OH$  mit Na-Hyposulfid; Krystalle, aus Ä.-PAe., F. 130 bis 131°. — Gibt beim Diazotieren u. Rk. mit KCN-Lsg. *6-Cyan-4-methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäuredimethylester*,  $C_{14}H_{15}O_6N$ , das Dest.-Prod. fluoresciert grün; Krystalle aus Ä., F. 98—99°. Das Nitrid gibt mit methylalkoh. KOH das *Anhydrid der 5-Methoxy-4-äthoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure*,  $C_{12}H_{10}O_7$ . Krystalle, aus absol. Ä., F. 150—151°. — Das Anhydrid gibt mit wss.  $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. das *Methylimid*,  $C_{13}H_{13}O_6N$ ; Krystalle aus Ä., F. 160—161°; die Methylimidgruppe  $>N \cdot CH_3$  ist wahrscheinlich bei den Carbonylen 1 u. 2 angeordnet. — *4-Methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäuremethylimid*,  $C_{12}H_{13}O_4N$ , Bslg. aus der Säure mit  $CH_3 \cdot NH_2$ ; Hochvakuumdest. u. Krystallisieren aus Ä. gibt die reine Verb.; F. 136—137°. — *Bulbocapninmethyläther* gibt bei Aufspaltung der Methylendioxygruppe mit Phloroglucin u.  $H_2SO_4$  bei Siedetemp. die Phenolbase  $C_{19}H_{21}O_4N$  (VII); Nadelchen, aus  $CH_3OH$ , enthält ein Mol.  $CH_3OH$ , F. 118—120° (Zers.); wird allmählich grün; ist krystallalkoholfrei amorph u. enthält dann noch die beiden Methoxygruppen des Bulbocapninmethyläthers. Das Alkoholat gibt in absol.  $CH_3OH$  mit überschüssigem Diazomethan + verd. HCl das *Chlorhydrat des synthet. Corydins*,  $C_{20}H_{23}O_4N$ , HCl, das mit  $Na_2CO_3$  freies *Corydin*,  $C_{20}H_{23}O_4N$  gibt; Krystalle, aus absol. Ä., F. 150—151° (im Vakuum); ident. mit natürlichem Corydin. — Corydin gibt in verd. HCl + verd. NaOH mit 1% ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 60—70° ebenso wie das *O-Äthylcorydin Hemipinsäure*. Die 3,4-Dimethoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure konnte unter den Oxydationsprodd. des Corydins nicht nachgewiesen werden. — *Diäthyläther des Corytuberins*,  $C_{23}H_{29}O_4N$ , Bldg. aus der Base in absol. A. + Diazoäthan in Ä. — Gibt bei der Oxydation (ähnlich der des Corydins) u. Hochvakuumdest. der von Oxalsäure befreiten Abbausäuren das *Anhydrid der 4-Methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*. Das daraus mit  $C_2H_5 \cdot NH_2$  erhaltene *Äthylimid* hat F. 85°. — *Corytuberin* gibt mit der für ein OH berechneten Menge Diazoäthanlsg. ein Gemisch der beiden möglichen *Monoäthyläther*,  $C_{21}H_{25}O_4N$ . Bei der Oxydation dieses Gemisches in verd.  $H_2SO_4$  + 4% ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 100° wurden *4-Methoxy-3-äthoxybenzol-1,2-dicarbonsäure* u. *5-Methoxy-4-äthoxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure* als Abbausäuren nachgewiesen u. in die *Methylimide* übergeführt. Das der-Dicarbonsäure hat F. 136

bis 137°, aus Ä.-Aceton, u. tritt auch bei der Oxydation des völlig äthylierten Corytuberins auf. Das Methylimid der Tricarbonensäure  $C_{13}H_{13}O_6N$  hat F. 160—161°, aus Aceton-Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2038—48, 16/9. 1931. Wien, Univ.) BUSCH.

**Ernst Späth und Edwin Mosettig**, *Über die Synthese des Sinactins*. Die Ergebnisse der Unters. von GOTO u. KITASATO (C. 1930. II. 1555) über die Konst. des Sinactins werden durch die Synthese des *d,l*-Tetrahydroepiberberins u. die Spaltung in die opt.-akt. Komponenten bestätigt u. damit die Formel I für das Sinactin gestützt. — *d,l*-Tetrahydroepiberberin,  $C_{20}H_{21}O_4N$ , Bldg. aus Kryptopin in 2,5%ig. wss.  $H_2SO_4$  + 5%ig. Na-Amalgam bei 100°, Quartarisieren des Dihydrokryptopins durch Eindampfen mit verd. HCl u. trockne Dest. des Tetrahydroepiberberiniodmethylats im Hochvakuum bei 235 bis 245°; aus Chlf.-Ä., F. 171—172° (im

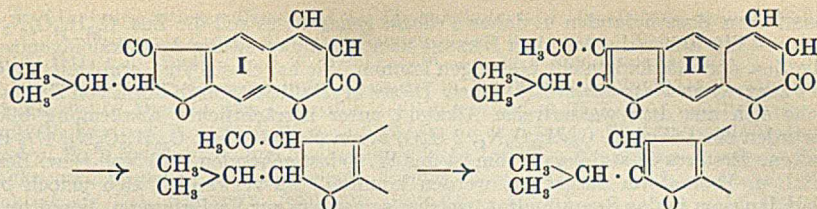


Vakuum). — *d*-Weinsäures *d*-Tetrahydroepiberberin, aus der Racembase + *d*-Weinsäure in  $CH_3OH$  bei +9°; aus der Mutterlauge wird mit *l*-Weinsäure u.  $CH_3OH$  das *l*-Weinsäure *l*-Tetrahydroepiberberin erhalten: Die beiden opt.-akt. Formen der freien Base schm. bei 178—179° (im Vakuum) u. zeigten  $[\alpha]_D^{15} = +302^\circ$  (in Chlf.,  $c = 1,162$ ) bzw.  $[\alpha]_D^{15} = -302^\circ$  (in Chlf.,  $c = 1,153$ ). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2048—50, 16/9. 1931. Wien, Univ.)

BUSCH.  
**Ernst Späth und Friedrich Galinovsky**, *Über die Formel des Oxonitins*. Im Gegensatz zu HENRY u. SHARP (C. 1931. II. 61) behalten Vff. die von SPÄTH u. GALINOVSKY (C. 1931. I. 637) ermittelte Oxonitinformel  $C_{32}H_{43}O_{12}N$  vorläufig bei. — Diese Formel stimmt damit überein, daß bei der  $KMnO_4$ -Oxydation des Aconitins  $C_{34}H_{47}O_{11}N$  neben dem Oxonitin Acetaldehyd entsteht. — Aus dem zu niedrigen Methylimidwert (vgl. MAJIMA u. SUGINOME, C. 1926. I. 407) kann noch nicht auf das Fehlen einer am N gebundenen  $CH_3$ -Gruppe geschlossen werden, da Oxonitin kaum mehr bas. Eigg. zeigt, was Vff. auf die Funktion des bei der Oxydation des Aconitins neu eintretenden O-Atoms zurückführen; danach würde dem Oxonitin Lactamcharakter zukommen. — Vff. gehen der Ursache des auffälligen Umstandes nach, daß der Methoxylgeh. des Oxonitins sehr verschieden angegeben wird. Wenn man es aus Chlf.-Ä. umlöst, erhält man nur etwas zu niedrige, beim nochmaligen Umlösen bedeutend niedrigere Zahlen für  $C_{32}H_{43}O_{12}N$ , desgleichen bei Verwendung mehrerer anderer Lösungsm. Richtige Ergebnisse erhält man aber aus Chlf. +  $CH_3O$  + absol. Ä., auch bei weiterem Umlösen aus diesem Lösungsm.-Gemisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2201—02, 16/9. 1931. Wien, Univ.)

BUSCH.  
**Ernst Späth, Karl Klager und Carl Schlösser**, *Über die Konstitution von Peucedanin und Oreoselon*. Die von JASSOY u. HAENSEL (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **236** [1898]. 663) für das Peucedanin ermittelte Bruttoformel  $C_{15}H_{14}O_4$  wird bestätigt; Mol.-Gew. u. Zus. des Oreoselons entspricht der einfachen Formel  $C_{14}H_{12}O_4$ ; frühere Angaben über das Acetylierungsprod., Bldg. von Styphninsäure u. Resorcin aus Peucedanin bzw. Oreoselon sind richtig. — Auf Grund ihrer analyt. Ergebnisse geben Vff. dem Oreoselon Formel I; Peucedanin steht zu I im Verhältnis eines Enolmethyläthers zum Keton, ist opt.-inakt. u. entspricht Formel II. Bei der Hydrierung von II wird es neben der Absättigung der Cumarindoppelbindung auch an der Enoldoppelbindung hydriert, wodurch die Aufnahme von 4 H-Atomen erklärt wird. Das primäre Hydrierungsprod. spaltet bei der Hochvakuumdest.  $CH_3OH$  ab, wodurch ein nicht hydriertes Furanderiv. entsteht, das keine  $CH_3O$ -Gruppe mehr aufweist. — Synthet. Verss. zeigten mit Sicherheit, daß die von WAITZ (Monatsh. Chem. **32** [1911]. 427) als 2,4-Dioxybenzol-1,3-dicarbonensäure aufgefaßte  $\alpha$ -Resodicarbonensäure die 4,6-Dioxybenzol-1,3-dicarbonensäure vorstellt. — Formel I für das Oreoselon wird einmal durch das Auftreten der als 4,6-Dioxyisophthalsäure erkannten  $\alpha$ -Resodicarbonensäure bei seiner Oxydation gestützt, andererseits dadurch, daß die Titration nur die Anwesenheit einer Lactongruppe im Mol. wahrscheinlich macht u. bei der Verseifung des Acetyl-oreoselons zwei saure Gruppen nachweisbar sind.

Versuche. Peucedanin (MERCK),  $C_{15}H_{14}O_4$ , in 4%ig. Lsg. in Chlf. opt.-inakt., gibt in A. bei 50° + konz. HCl Oreoselon,  $C_{14}H_{12}O_4$ ; aus A., F. 173—174°; nach Sublimation bei 0,02 mm, F. 177—178°; eine 3%ig. Lsg. in Aceton war opt.-inakt. — Dihydrooreoselonsäure,  $C_{14}H_{16}O_5$ , aus Oreoselon in 10%ig. KOH mit  $H_2$  u. Pd-Tierkohle, aus A.-W., F. 173—174°. — Gibt bei 0,04 mm u. 200—220° Dihydrooreoselon,  $C_{14}H_{14}O_4$ ;



F. 170—171°; läßt sich mit Pd-Tierkohle in alkal. Lsg. nicht weiter hydrieren. — Dihydrooreoselonsäure gibt mit Diazomethan einen Ester  $C_{15}H_{18}O_5$ , Krystalle, aus A. u. wenig W., u. aus Ä.-PAe., F. 95—97°. Oreoselon u. Dihydrooreoselon weisen dagegen Lactoncharakter auf u. sind im Gegensatz zur Dihydrooreoselonsäure unl. in k. Alkalibicarbonatlg. — Peucedanin nimmt im Gegensatz zum Oreoselon bei der katalyt. Hydrierung mit Pd-Tierkohle in methylalkohol. Suspension 4 Atome H auf. Das Hydrierungsprod. gibt bei der Dest. im Hochvakuum eine Verb.  $C_{14}H_{14}O_3$ , F. 126°; enthält keine Methoxygruppe mehr. — Bei einem Vers., das Oreoselon mit Pd bei 180° zu dehydrieren, wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgehalten. — Dihydrooreoselonsäure gibt in schwach alkal. Lsg. mit  $KMnO_4$ -Lsg. neben viel Oxalsäure Bernsteinsäure; mit  $HNO_3$  (D. 1,5) entstand gleichfalls Bernsteinsäure. — Styphninsäure konnte aus Dihydrooreoselonsäure nicht mit  $HNO_3$  erhalten werden. Bei der Oxydation von Oreoselon entsteht keine Bernsteinsäure. Danach treten durch die Hydrierung der Doppelbindung nicht nur wesentliche Verschiebungen in den Stabilitätsverhältnissen der einzelnen Komplexe der Molekel ein, sondern wahrscheinlich geht auch die Hydrierung des Oreoselons an der Stelle vor sich, die bei der Oxydation der Dihydrooreoselonsäure die  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe der Bernsteinsäure liefert. — Oreoselon gibt mit 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. in 3%ig. w. KOH bis zur Stabilität der Rotfärbung neben Oxalsäure  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure,  $C_4H_8O_3$ , F. 69—71°. — Bei der Oxydation von Oreoselon mit  $KMnO_4$  (8 Atome O) entsteht neben Oxalsäure  $\alpha$ -Resodicarbonsäure; da diese Verb. einen von der Art des Erhitzens abhängigen Zers.-Punkt zeigt (304 bis 306° bzw. 312°), wurde zur Identifizierung ihr Dimethylätherdimethylester gewählt; nach Sublimieren bei 0,5 mm u. 160—170° F. 149—150°; ident. mit dem Ätherester von v. HEMMELMAYR (C. 1917. II. 369). — Synthese u. Konst.-Beweis des Dimethylätherdimethylesters der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure (4,6-Dioxyisophthalsäure). 5-Nitro-2,4-dioxybenzoesäure gibt mit Diazomethan den 5-Nitro-2,4-dimethoxybenzoesäuremethylester,  $C_{10}H_{11}O_6N$ , aus  $CH_3OH + W.$ , F. 147°. — Gibt mit Na-Hyposulfit bei unter 20° den 5-Amino-2,4-dimethoxybenzoesäuremethylester,  $C_{10}H_{13}O_6N$ , geht im Hochvakuum bei 150—160° über; Krystalle, aus Ä., F. 84°. — Der Aminoester gibt durch Diazotierung u. Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür den 5-Cyan-2,4-dimethoxybenzoesäuremethylester,  $C_{11}H_{11}O_6N$ , geht bei 0,02 mm u. 170—180° über; aus Ä., F. 116—117°. — Das Nitril gibt mit sd. 25%/ig. NaOH 4,6-Dimethoxyisophthalsäure, F. 272° (Zers.). — Gibt mit Diazomethan den Dimethylester vom F. 147—148°; ident. mit dem Oxydationsprod. des Oreoselons. — Der Konst.-Beweis der 5-Nitro-2,4-dioxybenzoesäure wurde folgendermaßen geführt: Aus der Säure wurde  $CO_2$  abgespalten u. das gebildete 4-Nitroresorcin mit Diazomethan in den Dimethyläther übergeführt, dieser mit Sn u. HCl zum 4-Aminoresorcin dimethyläther reduziert u. durch Diazotierung u. Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür in das 4-Cyan-1,3-dimethoxybenzol,  $C_9H_9O_2N$ , übergeführt; aus  $CH_3OH$  u. W., geht bei 0,02 mm u. 120—130° über; F. 95—96°; gibt mit sd. 25%/ig. wss. NaOH die 2,4-Dimethoxybenzoesäure, womit die Stellung 5 für die  $NO_2$ -Gruppe festgestellt ist; geht bei 0,009 mm u. 140—145° über, aus W., F. 106°. — Die von EIJKMAN, BERGEMA u. HENRARD (C. 1905. I. 814) beschriebene Dibenzylderiv. des 2,4-Dimethoxy-1,5-diacetophenons gibt mit  $KMnO_4$  in Aceton bei 50° die 4,6-Dimethoxyisophthalsäure, die mit Diazomethan den Ätherester  $C_{12}H_{14}O_6$  vom F. 150° gibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2203—11. 16/9. 1931. Wien, Univ.)

**Alfred Bertho und Gustav von Schuckmann, Alkaloide der Pereirorinde. I. Über Geissospermin.** Aus genannter Rinde der brasilian. Apocynce Geissospermum Vellosii wird ein als Fiebermittel verwendeter amorpher Extraktstoff gewonnen, welcher ein Alkaloidgemisch darstellt. Aus diesem hat HESSE kristallisiertes Geissospermin, angeblich  $C_{19}H_{24}O_2N_2 + H_2O$ , u. amorphes Pereirin,  $C_{19}H_{24}ON_2$ , isoliert. Ein „Geissospermin TROMMSDORFF“ wurde von FREUND u. FAUVET als verschieden von der

HESSSESchen Base befunden u. daher *Vellosin* genannt; es soll die Zus.  $C_{25}H_{28}O_4N_3$  besitzen. — Vff. haben die Angaben HESSES über die Aufarbeitung des Alkaloidgemisches u. die Zus. der Alkaloide nicht bestätigen können. Sie haben ein Verf. ermittelt, welches leicht zum reinen *Geissospermin* (I) führt. Dieses krystallisiert nur in Form von Hydraten, welche sich aus dem wasserfreien Alkaloid unter beträchtlicher Erwärmung bilden. Es wurden ein *Dihydrat*,  $C_{40}H_{48}O_3N_4 \cdot 2 H_2O$ , u. ein *Sesquihydrat*,  $C_{40}H_{48}O_3N_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ , erhalten. Ersteres ist stabiler; in ihm ist das W. so fest gebunden, daß Mol.-Gew.-Bestzt. in Bzl. u. Bromoform ausgeführt werden konnten. Es verwandelt sich jedoch beim Stehen langsam in das Sesquihydrat, welches seinerseits zur Verfärbung u. Verwitterung neigt. Obwohl die W.-Best. durch teilweise weitere Zers. erschwert wird, gelang es doch, 2 bzw.  $1\frac{1}{2} H_2O$  genau festzustellen. Beim Sesquihydrat ist auch die Entfernung von nur  $\frac{1}{2} H_2O$  geglückt, ein Zeichen, daß das verbleibende  $1 H_2O$  ziemlich fest u. offenbar chem. gebunden ist. — I ist eine starke 2-säurige Base u. bildet mit 1 Mol. 2-bas. Säuren neutrale Salze; das *Sulfat* u. *Oxalat* wurden schön krystallisiert erhalten. Ferner bildet I ein krystallisierendes *Dijodmethylat*. Bestätigt wurden diese Befunde durch Titrierung von I mit HCl u. Hämatoxylin. Im Gegensatz zum Rohalkaloidgemisch ist I fast geschmacklos. — I enthält nach den  $OCH_3$ - u.  $NCH_3$ -Bestzt., ausgeführt mit I selbst u. seinem Dijodmethylat, 1  $OCH_3$  u. 1  $NCH_3$ ; das andere bas. N-Atom ist  $CH_3$ -frei. I konnte weder acyliert noch mit CO-Reagenzien verbunden werden. Folglich müssen die beiden übrigen O-Atome als nicht reaktionsfähige Carbonyle oder O-Brücken vorliegen. Die bedeutende Hydratisierungswärme zwingt zu der Annahme, daß eine Ketogruppe hydratisiert wird.

Versuche. Rinde mit A. extrahiert, Rückstand der Lsg. mit  $Ca(OH)_2$  u. W. verrührt, getrocknet, mit Gasolin extrahiert, erhaltenes Basengemisch in Essigsäure gel., mit  $NH_4OH$  gefällt. Aus h.  $CH_3OH$  + wenig W. das Sesquihydrat von I. Aus den Mutterlaugen Pereirin u. noch wenig I; Trennung durch Ä. (ersteres II.). Kalkrückstand mit Ä. extrahiert, Rückstand der Lsg. in Essigsäure gel., mit Pb-Acetat u. NaOH gefällt, Nd. mit Gasolin extrahiert, weiter wie oben. Ausbeute an I ca. 0,1%. — *Geissospermindihydrat*,  $C_{40}H_{48}O_3N_4 \cdot 2 H_2O$ . Durch Umkrystallisieren des Sesquihydrats oder von wasserfreiem I aus Essigester oder Bzl. u. längerer Stehen an der Luft, manchmal auch aus  $CH_3OH$ -W. Rhomb. Prismen, Sintern ca.  $160^\circ$ , dann braun, F.  $210$ — $212^\circ$  (korr., Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = -108,2^\circ$  in A.,  $-112^\circ$  in Chlf., gut l. in  $CH_3OH$ , A., Essigester, Bzl., Pyridin, wl. in W., Ä., Gasolin,  $CCl_4$ . Lsg. in reiner  $H_2SO_4$  farblos; in roher  $H_2SO_4$  blau, dann grün; in reiner  $H_2SO_4$  + Nitrit blaugrün; in  $H_2SO_4$  + Dichromat kirschrot; in konz.  $HNO_3$  tief purpurrot, dann orangerot. — *Sesquihydrat*,  $C_{40}H_{48}O_3N_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ . Wird aus wss.-alkoh. Medien, besonders bei schnellem Umkrystallisieren, erhalten, ferner aus absol.-alkoh. Lsgg. von wasserfreiem I mit wenig W. unter starker Erwärmung. Ebenfalls rhomb. Prismen, Zers.  $145$ — $147^\circ$  (korr.) nach Sintern,  $[\alpha]_D^{20} = -101,9^\circ$  in A., etwas leichter l. als voriges. — *Dijodmethylat*,  $C_{42}H_{54}O_3N_4J_2 \cdot 4 H_2O$ . Darst. in  $CH_3OH$ . Zuerst Öl, beim Reiben weißes, amorphes Pulver, durch vorsichtiges Lösen in v. verd. A. u. längerer Stehen Plättchen oder Nadeln, bei  $240^\circ$  gelb, Zers.  $261$ — $262^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -61,5^\circ$  in A. Die amorphe Substanz enthält nur ca.  $2 H_2O$ . Wird durch Spuren Ä. gelb gefärbt. — *Sulfat*,  $C_{40}H_{48}O_3N_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ . Durch Neutralisieren einer h. gesätt. alkoh. Lsg. von I mit  $H_2SO_4$ -haltigem A. Aus A. lange Nadelbüschel oder Platten, manchmal beide Formen; Nadeln beständiger als Platten, diese an der Luft sofort mehlig u. gelb, enthalten vielleicht mehr W. Nadeln: bei  $180^\circ$  gelb, weiter braun, Sintern  $220^\circ$ , Zers.  $226^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -84,2^\circ$  in W. — *Oxalat*,  $C_{40}H_{48}O_3N_4 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 5 H_2O$ . Aus k. gesätt. alkoh. Lsgg. bis zum Neutralpunkt; Ä. bis zur Trübung zugeben, erwärmen u. filtrieren. Große Nadeln, Zers.  $193^\circ$  (korr.). An der Luft bald gelb, alkoh. Lsg. langsam gelb bis grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2278—86. 19/9. 1931. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) LINDENBAUM.

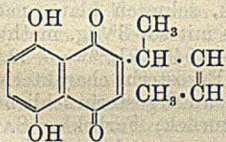
L. Zechmeister und G. Tóth, *Zur Kenntnis der Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure*. 1. Mitt. Durch Hydrolyse von Chitin mit höchst konz. HCl bei Zimmertemp. unter geeigneten Bedingungen erhielten Vff. neben N-Acetylglucosamin ein Gemisch von Oligosacchariden des Glucosamins, von denen ein Disaccharid abgetrennt werden konnte. Das Octacetat desselben erwies sich ident. mit dem *Chitobioseoctacetat* von BERGMANN, ZERVAS u. SILBERWEIT (C. 1931. II. 841).

Versuche. Als günstigste Spaltungsbedingungen des Chitins für die Abfangung von Zwischenprod. wurden folgende ermittelt: 100 g gemahlenes Krebschitin bleiben in  $1650 g$  bei  $0^\circ$  HCl gesätt. 15 Stdn. bei  $20^\circ$  stehen. Der HCl-Überschuß wird an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, dann mit 4 l Eiswasser verd. u.

mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Trennung der Hydrolysenprodd. durch fraktionierte Fällung mit A. Abtrennung des N-Acetylglucosamins aus den alkoh. Mutterlaugen mit A. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  lange Nadeln vom F.  $192^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +38,7^\circ$  (Endwert in W.; c = 0,782). Die Mutarotation erfolgt nach links. Aus der in A. löslichsten Fraktion konnte durch Acetylierung in Pyridin das Octacetat der Chitobiose,  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{17}\text{N}_2$ , erhalten werden. Aus A. Nadeln vom F.  $292^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = +55,3$  (Eg.; c = 0,3844), JZ. 36,1 (nach M. BERGMANN u. H. MACHEMER). Aus den weniger leicht löslichen Fraktionen konnten gleichfalls kristallisierte Acetate gewonnen werden, deren Unters. noch aussteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2028—32. 16/9. 1931. Pécs, Univ.)

OHLE.

**H. Dieterle, A. Salomon und E. Nosseck**, Zur Konstitution des Alkannins. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von RAUDNITZ u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 1578), teilen Vff. folgendes mit: Sie haben in gleicher Weise festgestellt, daß Alkannin (I) 2 OH u. 2 CO enthält, u. auch die Haftstellen der OH erkannt. Sie haben I kristallisiert erhalten u. erteilen ihm die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Die Zn-Staubdest. ergab  $\beta$ -Methylanthracen. Bei der Ozonisierung von I in Chlf. scheiden sich bald rote Krystalle von der Zus.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8$  aus. Es liegt eine Dioxycarbonsäure vor, welche beim Erhitzen über den F.  $\text{CO}_2$  abspaltet, woraus man schließen darf, daß die beiden  $\text{CO}_2\text{H}$  an e i n e m C stehen. Bei weiterer Ozonisierung dieser Säure entsteht ein Aldehyd  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5$  (Phenylhydrazon) u. schließlich Oxalsäure. — Zum Vergleich wurden 1- u. 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,8-dioxyanthrachinon nach dem DIELS-ALDERSchen Verf. synthetisiert. Keines von beiden war ident. mit I. Die 1-Methylverb. lieferte mit Ozon in Chlf. eine von der obigen verschiedene Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8$ ; die Ozonisierung der 2-Methylverb. scheint ähnlich zu verlaufen. Bei der Hochvakuumsublimation von I wurden 1-Methyl-5,8-dioxyanthrachinon u. eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , bei der der 1-Methylverb. dagegen eine Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3$  erhalten. — Auf Grund dieser Ergebnisse erteilen Vff. I nebenst. Konst.-Formel eines 2- $[\alpha$ -Methyl- $\beta$ -butenyl]-5,8-dioxy-1,4-naphthochinons. Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8$  wäre durch Oxydation des  $\text{CH}_3$  u. Sprengung der Doppelbindung entstanden. Letztere wurde durch Hydrierung nachgewiesen. I nimmt zwar zunächst 4 H auf, gibt aber 2 schon beim Aufarbeiten infolge Luftydation ab. Die Bldg. des  $\beta$ -Methylanthracens muß durch  $\text{CH}_3$ -Wanderung erklärt werden.



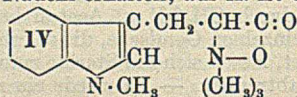
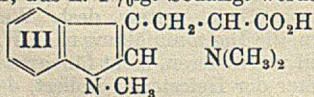
**Versuche.** Alkannin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (I). Radix Alkannae mit Bzl. perkolieren, Lsg. im Vakuum einengen, in viel PAe. gießen, Filtrat im Vakuum eindicken, wieder in PAe. gießen, dies wiederholen, bis alles in PAe. l. ist, Lsg. in  $2\%_{10}$ ig. NaOH einrühren, alkal. Lsg. in  $2\%_{10}$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tropfen. Mikrokrystalline Blättchen, F.  $120^\circ$ . — Diacetylderiv.,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei Raumtemp., später  $50$ — $60^\circ$ . Aus A. gelbbraune Krystalle, F.  $147^\circ$ . — Tetraacetyldihydroalkannin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . I mit Acetanhydrid, Na-Acetat u. Zn-Staub  $\frac{1}{2}$  Stde. kochen, h. in W. filtrieren. Aus A. gelbe Krystalle, F.  $120^\circ$ . — Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8$ , aus A. purpurrote Krystalle, F.  $138$ — $139^\circ$ . Mit sd. Acetanhydrid- $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Diacetylderiv.,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ , aus A. braune Krystalle, F.  $>360^\circ$ . — Phenylhydrazon  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , gelbbraune Nadeln, F.  $168$ — $169^\circ$ . — I unter  $0,03$  mm bei  $110^\circ$  sublimiert (App. vgl. C. 1927. I. 2930), Sublimat mit NaOH behandelt. Aus der alkal. Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1-Methyl-5,8-dioxyanthrachinon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , aus Eg. rote Nadeln, F.  $237^\circ$ . In NaOH unl. Teil war Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , orangefrote Nadeln, F.  $140^\circ$ . — 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,8-dioxyanthrachinon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Diacetylnaphthazarin mit Piperylen in A. 5 Stdn. im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzen, verdampfen, Acetylderiv. (aus A. Nadeln, F.  $120$ — $122^\circ$ ) mit  $1\%_{10}$ ig. NaOH schütteln, tief blaue Lsg. in  $2\%_{10}$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einrühren. Aus A. rote Nadeln, F.  $118^\circ$ . Daraus mit Ozon Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8$ , aus A. rotbraune Krystalle, F.  $211^\circ$  (Zers.), u. durch Sublimation Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3$ , rote Nadeln, F.  $240^\circ$ , l. in NaOH (blauviolett). — 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,8-dioxyanthrachinon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Wie oben mit Isopren. Rote Krystalle, F.  $151^\circ$ . — Dihydroalkannin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . In Eg. mit Pd-Kohle. Rotbraune Nadeln, F.  $130^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2086—90. 16/9. 1931. Frankfurt a. M., Univ.) LINDENB.

**Heinrich Wieland und Wendell M. Stanley**, Zur Kenntnis der Sterine der Hefe. III. (II. vgl. C. 1930. II. 3418.) Rückstände der ersten Krystallisation von Ergosterin, in Form einer braungelben, schwerfließenden M., wurden nach fraktionierter Aufteilung durch  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Aceton bei  $0,1$ — $0,08$  mm Druck unzers. dest. Wenn man auf die einzelnen Gemische, die so erhalten werden, die Digitoninfällung nach WINDAUS anwendet, lassen sich die Sterine zum größten Teil von anderen, nicht fällbaren Begleitstoffen abtrennen. — Es wurde ein neuer Vertreter der Hefesterine isoliert, der wahr-

scheinlich der Gruppe der doppelt ungesätt. Sterine angehört u. dessen Benzoessäure-ester durch seine Schwerverseifbarkeit von allen gleichartigen Deriv. charakterist. unterschieden ist: *Kryptosterin*,  $C_{27}H_{42}O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  3 $\overline{F}$  bzw.  $C_{27}H_{44}O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  2 $\overline{F}$ ; Nadeln, aus Aceton, F. 135—136°;  $[\alpha]_D^{20} = +63,6^0$  (0,0283 g in 2 ccm Chlf.); Farbrkk.: SALKOWSKI: Chlf. farblos,  $H_2SO_4$  gelborange; LIEBERMANN-BURCHARD: rot  $\rightarrow$  gelb  $\rightarrow$  olivgrün; TORTELLI-JAFFE: gelborange; ROSENHEIM: mit Trichloressigsäure u. mit Quecksilber-(II)-acetat- $HNO_3$  negativ; Absorptionsspektrum (MENSCHICK) vgl. Original. — *Benzoat*,  $C_{34}H_{50}O_2$  1 $\overline{F}$  bzw.  $C_{34}H_{48}O_2$  2 $\overline{F}$ ; Nadeln, aus Aceton, F. 185 bis 187°;  $[\alpha]_D^{20} = +68,8^0$  (0,0334 g in 2 ccm Chlf.); Farbrkk.: mit Trichloressigsäure negativ; Hg-(II)-Acetat in  $HNO_3$ : negativ; nach SALKOWSKI: Chlf. farblos,  $H_2SO_4$  gelb, schließlich gelborange. Wird durch sd. 10%ig. methylalkoh. KOH verseift. — Aus dem Rückstand der Vakuumdest. wurde durch NaOH in sd.  $CH_3OH$  auch Kryptosterin gewonnen; die schwere Verseifbarkeit findet sich also auch bei natürlich vorkommenden Estern des neuen Sterins. Die alkal. Lsg., der die neutralen Substanzen durch Ä. entzogen waren, enthielt nach dem Ansäuern anscheinend niedere Fettsäuren u. *Oleinsäure* oder eine damit isomere Säure. — Bei einem zweiten, über sein Benzoat isolierten Sterin, von dem F. u. Drehung mit den Konstanten von keinem der beschriebenen Sterine übereinstimmen, ist die Einheitlichkeit fraglich, da nach CALLOW (C. 1931. II. 723) das in der Hefe aufgefundenen  $\alpha$ -Dihydroergosterin mit Ergosterin sehr schwer trennbare isomorphe Mischungen bildet. Vf. schließen sich aber vorerst der Auffassung von CALLOW über das *Neosterin* von WIELAND u. ASANO (C. 1929. II. 1799) noch nicht an. *Benzoat dieses Sterins*,  $C_{34}H_{48}O_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ; Nadeln, aus Aceton, F. 170—172°;  $[\alpha]_D^{20} = -16,9^0$  (0,0472 g in 2 ccm Chlf.); Farbrkk.: SALKOWSKI, Chlf. farblos, Säure rot; LIEBERMANN-BURCHARD, rot  $\rightarrow$  violett  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  langsam tiefgrün; TORTELLI-JAFFE, schwach gelb; ROSENHEIM, schwach blau, nach 20 Min. farblos, Quecksilberacetat- $HNO_3$ , schwach blau. Gibt mit sd. 3%ig. methylalkohol. KOH das freie *Sterin*  $C_{27}H_{44}O \cdot H_2O$ , aus  $CH_3OH$ , F. 152—154°;  $[\alpha]_D^{20} = -32,2^0$  (0,0522 g in 2 ccm Chlf.); Absorptionsspektrum zeigt das für Ergosterin charakterist. Maximum; die quantitative Auswertung würde auf ca. 32% Geh. an Ergosterin schließen lassen. Benzoylierung gibt das Benzoat vom F. 170—172° zurück; Farbrkk.: SALKOWSKI, Säure gelb, langsam orange; LIEBERMANN-BURCHARD, rot  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  langsam rein grün; TORTELLI-JAFFE, gelb; mit Trichloressigsäure nach ROSENHEIM: Farbstärke entspricht einem Geh. von ca. 32% an Ergosterin; mit Quecksilberacetat- $HNO_3$ : 0,260 mg Ergosterin gaben deutlich intensivere Färbung als 0,586 mg des neuen Präparates. Jedoch schließt der Drehwert ein Gemisch von  $\alpha$ -Dihydroergosterin u. Ergosterin im Verhältnis 2:1 aus; die gleiche Überlegung gilt für das Benzoat. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß ein Gemisch von Ergosterin u. Dihydroergosterin vorliegt; anscheinend ist wohl  $\frac{1}{3}$  Ergosterin in dem Gemisch enthalten, die Natur der übrigen  $\frac{2}{3}$  ist noch unbestimmt. — In dem in  $CH_3OH$  u. Aceton unl. Teil des Ausgangsmaterials sind anscheinend schwer verseifbare Ester von Sterinen mit höheren Fettsäuren vorhanden; aus dem in Aceton l. Teil wurden verschiedene Fraktionen erhalten, die alle mehr oder weniger ausgeprägt Farbrkk. der Sterine zeigten. — Ein colorimetr. Vergleich von *Neosterin* u. *Ergosterin* ergab mit Trichloressigsäure: 0,605 mg Ergosterin gaben ziemlich genau den gleichen Farbton wie 0,702 mg *Neosterin*; die rote Anfangsfarbe erschien bei *Neosterin* früher; mit Quecksilberacetat- $HNO_3$ : 0,679 mg Ergosterin waren ungefähr äquivalent 0,730 mg *Neosterin*; bei letzterem war jedoch der blaue Ton stärker; die Endfarben waren gleich. (LIEBIGS Ann. 489. 31—42. 25/8. 1931. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

**Heinrich Wieland, Gerhard Hesse und Heinz Mittasch, Über basische Inhaltsstoffe des Hautsekrets der Kröte. V. Mitt. über Krötengiftstoffe.** (IV. vgl. C. 1930. II. 2390.) Aus dem getrockneten Sekret von Bufo vulgaris wird (von G. Hesse) nach Befreiung von allen nichtbas. Bestandteilen zunächst das *Oxalat einer Base* gewonnen; Krystalle, aus Aceton-Ä., F. 93—94°; beim Aufbewahren Rotfärbung. — Durch Fällen der bas. Bestandteile mit Pikrinsäure werden zwei Pikrate erhalten:  $C_{14}H_{18}O_2N_2$ ,  $C_6H_3O_2N_3$ , F. beider 178°; das rote wird bei 140° gelb; aus W. erhält man aus dem gelben Pikrat ein Gemisch der roten u. gelben Krystalle; das rote Salz: Nadeln, das gelbe: Prismen; aus h. 1%ig. Sodalsg. werden nur rote Nadeln erhalten; aus A. ist das gelbe





Salz unverändert umzukristallisieren, setzt man etwas HCl zu, kommt das rote Pikrat heraus. Die Lösungsfarbe beider Salze ist deutlich verschieden; nach längerem Stehen haben Lsgg. von gleicher Konz. denselben Farbton angenommen. — Die freie Base, das *Bufotenin* wurde nicht kristallisiert erhalten; aus dem Pikrat + NaOH; schwach gelbes Harz; alkal. gegen Curcuma u. Lackmus; spaltet mit sd. NaOH (darin l.) kein flüchtiges Amin ab; ein in die Lsg. gebrachter, mit konz. HCl benetzter Fichtenholzspan färbt sich violettrot; die Lsg. in Eg. wird von wenig Nitrit rot gefärbt. — *Jodmethylat*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, Drusen, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 209° (unzers.). Die quartäre Ammoniumbase, die wegen ihrer stark reduzierenden Wrkg. nicht mit Ag<sub>2</sub>O, sondern mit Thalliumhydroxyd dargestellt wurde, spaltet beim Erhitzen, in Ggw. von Luft schon in der Kälte, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ab. Der verbleibende Rest, der noch starke Fichtenspanrk. gibt, hat den Charakter einer Säure angenommen; beim Kochen mit Alkalien Indolgeruch. — Aus der wss. Lsg. der quartären Base fällt Pikrinsäure ein rotes Pikrat, aus W., F. 198°, ident. mit dem Pikrat des *Bufotenidins*. Es gibt in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Flaviansäure ein Salz, rote Nadeln, F. 200° (Zers.), ident. mit dem Flavianat jener Base. — **H. Mittasch** hat aus dem chines. Senso, dem eingetrockneten Hautsekret der chines. Kröte mit Flaviansäure das *Flavianat des Bufotenidins* erhalten; rote Nadeln, F. 200° (Zers.); gibt Pyrrolrk.; gibt in sd. alkal. Lsg. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, beim Eindampfen Indolgeruch. — *Pikrat des Bufotenidins*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>; rote Nadeln, aus A. oder W., F. 198°. — Bufotenidin findet sich auch in den wss. Lsgg. aus Bufo vulgaris, denen das Bufotenin entzogen ist. — Im Gegensatz zu HANDOVSKY (C. 1920. III. 258) läßt sich für *Bufotenin* die Formel C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ableiten; es enthält 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen am tert. N. — Im Hinblick auf die Konst. des Hypaphorins C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, das ident. mit dem Betain des Tryptophans ist (vgl. VAN ROMBURGH u. BARGER, Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 2068) ist für Bufotenin Formel III, für Bufotenidin Formel IV wahrscheinlich. — Das Auftreten der beiden Pikrate von III u. ihre gegenseitigen Beziehungen klären sich, wenn der bas. N in einen Indolring verlegt wird. Das rote Pikrat trägt danach die Pikrinsäure am Indol-N, daher seine tiefere Farbe, das gelbe Pikrat leitet sich von der tertiären Aminosäure ab. Mit steigender Temp. dissoziiert die Pikrinsäure von der weniger bas. Indolseite zum tertiären N hinüber. Das Bufotenidin IV kann nur am Indol-N Pikrinsäure aufnehmen u. bildet also nur ein Pikrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2099—2103. 16/9. 1931. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Alfred W. Stewart, Recent advances in organic chemistry. 6th ed. 2 vols. London: Longmans 1931. 8°. ea. vol. 21s. net.

## E. Biochemie.

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

**Hans v. Euler** und **Karl Myrbäck**, *Co-Zymase und Adenylsäure*. (Vgl. C. 1931. II. 860.) Muskeladenylsäure in mäßigen Mengen verursacht auch bei Ggw. von Co-Zymase keine Aktivierung der Gärung, die über die durch die Co-Zymase bedingte hinausgeht. — Die Co-Zymasewrkg. des Adenosintriphosphates beträgt nur etwa 10% von der der reinsten Co-Zymasepräparate. Es wäre möglich, daß diese Wrkg. durch eine Verunreinigung des Adenosintriphosphats mit Co-Zymase vorgetäuscht ist. — Bei der Muskeladenylsäure würde eine Verunreinigung mit 0,02% der reinsten Co-Zymase der Vff. genügen, um die beobachteten aktivierenden Wrkgg. zu erklären. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 189—99. 22/7. 1931. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) WILLSTAEDT.

**H. Karström**, *Über die Enzymbildung bei Bakterien*. I. u. II. Gekürzte Wiedergabe der C. 1931. I. 3132 referierten Arbeit. (Suomen Kemistilehti 2. 63—71. 3. 37—42. 15/3. 1930. Helsinki, Valion Lab.) HESSE.

**D. Müller**, *Untersuchungen über Oxydasen in getöteten Essigbakterien*. I. Durch Eintragen einer Aufschwemmung von Bact. pasteurianum in das 10-fache Vol. Aceton erhält man ein Präparat mit sehr wenig lebenden Bakterien. Diese Acetondauerpräparate absorbieren nach Zusatz von W. geringe Mengen O. Nach Zugabe von verschiedenen mono-, di- u. polyvalenten Alkoholen wird die O-Absorption vergrößert, am meisten durch A. u. n-Propylalkohol, weniger durch Isopropyl-, Methylalkohol u. Äthylenglykol, noch weniger durch Glucose u. sehr wenig oder gar nicht durch Glycerin. Ohne Einfluß ist Ca-Gluconat. Lebendes B. pasteurianum oxydiert Isopropylalkohol zu Aceton. Von der aus der O-Absorption berechneten Acetonmenge werden ca. 75%

gefunden. Die Oxydation von Isopropylalkohol zu Aceton durch Acetonpräparate von *B. pasteurianum* beträgt 3—6% der durch lebende Bakterien bewirkten. Von der aus der O-Absorption berechneten Acetonmenge werden hier ungefähr 100% gefunden. — Erhitzt man eine Aufschwemmung von getöteten Essigbakterien  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 95°, so geht die Fähigkeit, Isopropylalkohol zu oxydieren, verloren. (Biochem. Ztschr. 233. 253—67. 17/8. 1931. Kopenhagen, Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) KOBEL.

**F. Schiff und G. Weiler**, *Fermente und Blutgruppen*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1151.) Als agenshaltiges Substrat benutzen Vff. Aufschwemmungen von n. menschlichen Fäces in physiol. NaCl-Lsg., die Wrkg. wird im bereits beschriebenen Peptonvers. geprüft. Ermittelt wurde die Resistenz des Agens gegenüber chem. Einflüssen unter Ausführung von Agens- und Substanzkontrollen. Nach 20 Stdn. war das Agens noch wirksam in 0,5% Chinin hydrochl., 0,5% KCN, 1,0% Formalin, 0,1% Thymol, 0,1% Atoxyl, 0,1% Acid. carbol. liq., CHCl<sub>3</sub>-W. u. Glycerin. Auf diese Weise erhält man leicht bei ungeschwächtem Abbauvermögen sterile Stuhlaufschwemmungen. Geschädigt wird das Agens durch 0,01% Sublimat, 0,1% CuSO<sub>4</sub> u. AgNO<sub>3</sub>, 1% FeCl<sub>3</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>. Nicht beeinflusst wird die Abbaurk. durch 0,1% Chinin, Cocain, Atoxyl, gehemmt durch 0,05% KCN u. 0,1% Salicylsäure. Nach Ansicht der Vff. weist dieses Verhalten darauf hin, daß der Abbau der Gruppensubstanzen durch ein Ferment bewirkt wird, das als Blutgruppenferment bezeichnet wird. (Biochem. Ztschr. 239. 489—92. 17/9. 1931. Berlin, Krankenh. im Friedrichshain, bakteriol. Abt.) SIMON.

**Walter Masch**, *Zur Methodik der Blutkatalasebestimmung nebst Bestimmungen von Katalasezahl und Katalaseindex des Blutes gesunder Menschen*. Es wird eine Methode ausgearbeitet, die die katalat. Eigg. des Blutes in ihrer Gesamtwrkg. festzustellen gestattet, also die Wechselwrkg. der Katalase, Antikatalase, Philokatalase usw. als Ganzes erfaßt. Dazu eignet sich die Methode von BACH u. ZUBKOWA (C. 1922. II. 1045) mit einigen Abänderungen. Um die antikatalat. Wrkg. nicht auszuschalten, muß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> der frisch bereiteten Blutlsg. sofort, nicht erst nach 30 Min. zugesetzt werden. Die Perhydrollsg. ist 1,5%ig zuzusetzen u. die Titration nach 2 Stdn. vorzunehmen, da erst zu dieser Zeit die katalat. Wrkg. prakt. als beendet anzusehen ist. Optimale Temp. des Rk.-Gemisches bei 19—21°. Katalasezahl (mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die durch 1 cmm Blut zers. wird) bei Männern 18,7—30,6, im Durchschnitt 24,9; bei Frauen 15,3—29,6, Durchschnitt 21,8. (Ztschr. ges. exp. Medizin 77. 273—88. 2/6. 1931. Rostock, physiol.-chem. Abt. d. physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

## E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**H. Dieterle und K. Haubold**, *Über die Inhaltsstoffe der Rinde von Xanthoxylum carolinianum*. I. (Unter Mitarbeit von R. Meyer.) Die Ergebnisse älterer Unters. über die Bestandteile der zur Gattung Xanthoxylum gehörenden amerikanischen Pflanzen, besonders über die Xanthoxyline, werden kurz zusammengefaßt. Vff. berichten zunächst über das fette Öl u. die unverseifbaren Bestandteile. — Die grob gepulverte Rinde wurde mit h. Bzl. erschöpfend extrahiert, Lsg. mit verd. HCl ausgeschüttelt, mit W. gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. verdampft. Der Rückstand (ca. 10%) war ein zähes, dunkelgrünes, undurchsichtiges, stark arom. riechendes Öl. D.<sup>19</sup> 1,007; SZ. 43; VZ. 157,2; REICHERT-MEISSL-Z. 2,64; POLENSKE-Z. 0,59; JZ. 74,15; Unverseifbares 29,04%. Das Öl wurde mit 40%ig. KOH (W.-Bad) verseift, Unverseifbares mit Ä. entfernt, Säuren mit HCl gefällt. Da ein Gemisch von Fett- u. Harzsäuren vorlag, wurde nicht, wie üblich, in Ä., sondern in PAe. aufgenommen, in welchem die Harzsäuren unl. sind. Aus letzteren wurden die noch eingeschlossenen Fettsäuren durch mehrmaliges Auskochen mit PAe. gewonnen. 100 g Säuregemisch lieferten 58,1 g Fettsäuren (nur noch 3,2% Harzsäuren enthaltend) u. 41,9 g Harzsäuren. Quantitative Trennung der Fettsäuren nach HOLDE u. Mitarbeitern (C. 1925. I. 180) ergab 11,97% feste u. 88,03% fl. Säuren. Zur weiteren Unters. wurde das Fettsäuregemisch nach TORTELLI u. RUGGERI (Chem.-Ztg. 22. 600) zerlegt. Fraktionierte Krystallisation der festen Säuren aus absol. A. ergab Pentadecansäure (F. 53—54°) u. Arachinsäure (F. 75—77°). Die Unters. der ungesätt. Säuren erfolgte in bekannter Weise nach dem Bromierungsverf. u. dem Oxydationsverf. Festgestellt wurden  $\alpha$ -Linolen-,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Linol- u. Ölsäure. Zus. der Gesamtfettsäuren in %: 11,97 feste Säuren; 2,21  $\alpha$ -Linolen-; 23,86  $\alpha$ -Linol-; 11,49  $\beta$ -Linol-; 50,43 Ölsäure.

Das wie oben aus dem Ä.-Auszug gewonnene Unverseifbare war eine schmierige, braune, mit Krystallen durchsetzte M. u. lieferte durch Umlösen aus A. rohe Krystalle von F. 117—119°. Die Mutterlauge hinterließ ein Harzöl von D.<sup>20</sup> 1,006, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> =

+44,01°. Die Krystalle (68,6 g aus 2200 g Öl) erwiesen sich als ein Gemisch von Xanthoxylin S (vgl. unten) mit ca. 30% eines Phytosterins u. wurden anfangs durch fraktionierte Krystallisation aus A. zerlegt, welches Verf. sich aber als unvollkommen erwies. Später wurde das Phytosterin in den Palmitinsäureester übergeführt, welcher in sd. A. fast unl. ist, während das Xanthoxylin darin ll. ist. Das *Phytosterin* zeigte F. 140° u. Zus. C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O u. wurde durch direkten Vergleich mit dem von WINDAUS (Ztschr. physiol. Chem. 101 [1918]. 223) aus Rüböl isolierten Phytosterin als ident. befunden. — Das *Xanthoxylin S* bildete, mehrfach aus A. u. CH<sub>3</sub>OH umgel., weiße, seidige Nadeln, F. 120°, ll. in Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., wl. in k., ll. in sd. A., CH<sub>3</sub>OH, unl. in W. Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. ergaben die Formel C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>.  $[\alpha]_D^{20} = -115,7^\circ$  in Chlf. Die 6 O-Atome liegen in Form von 3 Methylendioxygruppen vor. Nach dem Verf. von ROSENMUND u. KUHNHENN (C. 1924. I. 836) wurde ein *Dibromid*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, erhalten, aus Ä.-A. Nadelchen, F. 63—65° (Zers.). Durch pyrogene Zers. wurde die Bldg. von *Piperonal* nachgewiesen. Durch Eintragen in k. rauchende HNO<sub>3</sub> u. fraktionierte Krystallisation des Rk.-Prod. aus A. wurde 4,5-*Dinitrobrencatechinmethylenäther*, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 99—100°, erhalten. Nach diesen Befunden kann die Formel des Xanthoxylin S nach <sup>3,4</sup>(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:C {C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>(O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aufgel. werden. — Obiges Öl besitzt ungefähr folgende Zus. in %: 3,66 Xanthoxylin S; 25,02 Harzöl; 1,24 Phytosterin; 27,59 Harzsäuren; 38,28 Fettsäuren; 4,13 Glycerin. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 384—97. Juni 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

LINDENBAUM.

**B. Bleyer und W. Diemair**, *Zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide und Lecithine*. II. Mitt. *Über einen phosphorhaltigen, dialysierbaren Stoff der Mohrrübe*. (I. vgl. C. 1931. II. 1014.) Bei der Dialyse von Mohrrüben gegen W. treten mit Schwermetallen fällbare Stoffe aus, die organ. gebundenen P u. N im Verhältnis 1:1 enthalten. Das gleiche P:N-Verhältnis wurde auch im nicht vorbehandelten eingeeinigten Dialysat ermittelt. Das von CRANNER u. von GRAFE unter denselben Bedingungen festgestellte Verhältnis P:N = 1:2 bedarf wahrscheinlich einer Korrektur. Da die ermittelte P:N-Relation von 1:1 sich gut mit den von GRAFE identifizierten Spaltungsprod. eines Monoaminophosphatids deckt, muß angenommen werden, daß GRAFES Material nicht einheitlich u. mit N-haltigen Substanzen verunreinigt war. Die Darstellung verschiedener Bleiphosphatide durch Änderung des Säuregrades des Dialysats wird in Zweifel gezogen. — Trotz des konstant ermittelten P:N-Verhältnisses 1:1 ist die Existenz eines Monoaminophosphatids noch nicht bewiesen, da die Identifizierung der gefällten Substanz wegen zu geringer Menge nicht durchgeführt werden konnte. — Eine Dialyse gegen alkoh. Lsgg. u. Fällung mit organ. Lösungsm. bietet keinen Vorteil, denn unter diesen Bedingungen wird die Zellwanddurchlässigkeit gegenüber Eiweißstoffen, Kohlenhydraten, Farbstoffen, Pflanzensäuren u. anorgan. Salzen ganz beträchtlich erhöht, gegenüber den „Phosphatiden“ aber nur wenig. Der mit organ. Lösungsm. fällbare Anteil ist darum ein Gemisch von Kohlenhydraten, Eiweißstoffen, anorgan. Salzen (Mg u. Ca) u. a., das in geringen Mengen „P-haltige“ Stoffe enthält. Der Beweis dafür, daß hier „genuine, wasserlösliche, intakte Phosphatide“ vorliegen, muß nach Ansicht der Vff. noch erbracht werden. (Biochem. Ztschr. 238. 197—211. 1/8. 1931. München, Univ.-Inst. u. Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) KOBEL.

**M. Bridel und R. Lavielle**, *Das zuckersüß schmeckende Prinzip des Kad-hé-é (Stevia rebaudiana Bertoni)*. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 14. 99—113. 154—61. 16/8. 1931. — C. 1931. II. 1711.)

LINDENBAUM.

**M. Bridel und R. Lavielle**, *Das Rebaudin von Dieterich ist unreines Steviosid*. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 14. 161—63. 16/8. 1931. — C. 1931. II. 1711.) LB.

**T. Q. Chou**, *Die Alkaloide von Gelsemium*. II. *Sempervin und ein aromatisches Alkaloid*. *Mit Bemerkungen über ihre physiologischen Eigenschaften von H. C. Hou*. (I. vgl. C. 1931. II. 2342.) Der wie früher erhaltene krystallin. Nd. (Fraktion 1) wurde mit W. erwärmt (Lsg. vgl. unten). Rückstand war die lange bekannte *Gelsemsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, ident. mit *Scopoletin*, aus Chlf. Nadeln, F. 205°, in alkal. Lsg. blau fluoreszierend. Lsg. in verd. HNO<sub>3</sub> gelb, auf Zusatz von NH<sub>4</sub>OH blutrot. — Obige wss. Lsg. mit NH<sub>4</sub>OH alkalisiert, mit Ä.-Chlf. extrahiert. In Lsg. ging Gelsemin. Krystalliner Rückstand, schwache Base, wird *Sempervin* genannt. Aus Chlf. blutrote prismat. Nadeln, F. 223°, aus A. rote orthorhomb. Krystalle, F. 254°, wl. in W. (fast neutral), unl. in Ä., Bzl., PAe., sehr unbeständig gegen Wärme (daher so schnell wie möglich umkrystallisieren). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. braun, auf Zusatz von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> schmutzig grün. Beide Formen liefern dieselben Salze: Durch Lösen in verd. Eg. u. Füllen mit NaNO<sub>3</sub>-Lsg. das *Nitrat*, aus

A. gelbe Prismen, F. 282° (Zers.), wl. in W. Durch Lösen in verd. HCl u. Verdampfen das *Hydrochlorid*, aus A. + Ä. derbe gelbe Prismen, F. > 300°, ll. in W. (neutral); gibt Ndd. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub> u. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Sempervin ist dem Sempervirin von SAYRE u. STEVENSON (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 4 [1915]. 1458) auffallend ähnlich, besitzt aber einen anderen F. u. auch gewisse andere Eigg. Physiolog. zeigt es die giftige Wrkg. von Gelsemium auf Säugetiere, erweitert aber die Pupille nicht. Ein Kaninchen wurde durch 6 mg pro Kilo in 5 Min. getötet. — Der bas. Rückstand der Fraktion 2 wurde nach Entfernung des Gelsemins u. Gelsemicins (I. Mitt.) mit verd. HCl aufgenommen, Filtrat mit Chlf. gewaschen, durch wenig NaCl harzige Prodd. gefällt, alkalisiert, mit Ä., dann Bzl. ausgezogen. Der Bzl.-Extrakt hinterließ ein hellgelbes amorphes Alkaloid, dessen Salze ebenfalls nicht krystallisierten. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. verändert sich beim Stehen nicht u. wird auf Zusatz von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> violett u. grün. Eine 1%ig. wss. Lsg. des Hydrochlorids zeigte  $[\alpha]_D^{25} = 35^\circ$ . 0,7 mg pro Kilo Kaninchen verursachte Zuckungen, Atemnot, Erschöpfung, nach 50 Min. Tod. Auch wurden die Pupillen erweitert. (Chinese Journ. Physiol. 5. 295—99. 15/8. 1931. Peiping, Med. Coll.)

LINDENBAUM.

**Harusada Sugimoto und Kiyoshi Ueno**, *Über die Carotinoide von Cucurbita*. I. *Die Pigmente der Frucht von Cucurbita Maxima*, Duch. Die Frucht von *Cucurbita maxima* enthält — durch Entmischung trennbar — ein neues sauerstoffreiches u. ein neues sauerstoffhaltiges Carotinoid, die als Cucurbiten u. Cucurbitaxanthin bezeichnet werden. Ferner wurde aus der Mutterlauge des ersteren mit methylalkoh. Kali Palmitinsäure gewonnen, die möglicherweise aus einem Carotinoidester stammt. Cucurbiten bildet dunkelbraune, rhomb., stark pleochroite Täfelchen vom F. 179—180°; es besitzt die Formel C<sub>40</sub>H<sub>56</sub> u. erinnert auch in allen Farbbrkk. an Carotin, nur mit Ameisensäure gibt es beim Kochen eine grüne, dunkelblau werdende Lsg., während Carotin, aus Mohrrüben dargestellt, rotbraun wird. Die Absorptionskurve des Carotins ist gegen die des Cucurbitens etwas nach Rot verschoben. Die Ausbeute ist 0,18 g aus 10 kg frischer Frucht. — Cucurbitaxanthin wurde in einer Menge von ca. 62% des Cucurbitens erhalten. Es ist im Gegensatz zu letzterem unl. in PAc., aber ll. in Alkoholen. Die ziegelroten, aus Methanol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 180°, besitzen die Formel C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> eines Xanthophylls u. zeigen in Chlf. die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +105^\circ$ . (Bull. chem. Soc. Japan 6. 221—28. Aug. 1931. Chem. Inst. d. Univ. Hokkaido, Sapporo.) BERG.

**August Krogh und Eugen Lange**, *Über die von den Algen ausgeschiedene Substanz*. Unter Mitarbeit von **Willie Smith**. Bestimmt man durch Verbrennung die im W., in dem die Algen *Scenedesmus obliquus*, *Stichococcus bacillaris*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorella rubescens* gezüchtet waren oder das einem See entnommen war, enthaltene organ. Substanz, so findet man nur einen Betrag von bis 10% von dem, was in den Algen durch Assimilation gebildet wurde. Vff. nehmen daher an, daß keine Stoffwechselprodd. an das W. abgegeben werden, daß die kleinen Mengen organ. Substanz wohl durch tote oder zersetzte Organismen bedingt sind. (Biochemical Journ. 24. 1666—71. 1930. Kopenhagen, Univ.)

CH. SCHMITZ.

E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**Ernst Komm**, *Über neuere Forschungen auf dem Hormongebiet*. Übersichtsbericht nach Vortrag. Insulin. Kallikrein. Eutonon. Thyroxin. Pituitrin. Hypophysenvorder- u. Hinterlappenhormone. Sexualhormone. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 369—75. 11/6. 1931. Dresden.)

SCHWAIBOLD.

**Heinz Küstner**, *Hormonwirkung bei den Pflanzen und Hormonsteigerung durch rotes Licht*. Mit dem Harn schwangerer u. n. Frauen wurden keimende Gerstensamen behandelt, nachdem die Harne auf gleiche N-Konz. durch Verdünnen eingestellt waren. Nach 72 Stdn. waren die Keime der mit dem Harn Schwangerer behandelten Samen um ca. 2 cm länger als diejenigen mit n. Harn, jedoch nur bei Bestrahlung mit rotem Licht. Schlüsse: im Harn Schwangerer ist ein Hormon enthalten, das fördernd auf das Wachstum der Pflanzen wirkt. Diese Wrkg. wird im roten Licht gesteigert u. angeregt, durch anderes, insbesondere ultraviolette Licht aufgehoben, möglicherweise durch Zerstörung des Hormons. (Klin. Wchschr. 10. 1585. 22/8. 1931. Leipzig, Univ., Frauenklinik.)

SCHWAIBOLD.

**S. Kober**, *Eine colorimetrische Bestimmung des Brunsthormons (Menformon)*. Brunsthormon + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt eine grüne Lsg. mit stark grüner Fluorescenz; die Verdünnung dieser Lsg. mit W. gibt eine klare rote Lsg. mit grünlicher Fluorescenz, wodurch das Hormon sich von anderen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls Farbbrkk. gebenden Stoffen

unterscheidet. Besonders intensiver Farbton tritt bei Verwendung von Phenolsulfonsäure auf. — Das Hormon wird im kleinen Reagensglas vom Lösungsm. befreit u. mit 0,2 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Phenolsulfonsäure (o + p) versetzt, 2 Min. im kochenden W.-Bad erhitzt u. abgekühlt. Es wird 0,2 ccm W. hinzugefügt, aufgeköcht u. mit 0,6 ccm W. verd. Nach schnellem Abkühlen wird nach 5 bis 10 Minuten colorimetriert. Als Vergleichsfl. dient eine Lsg. von Kresolrot (sauer), die 10 mg in 100 ccm enthält. 5 γ Hormon geben die Färbung von etwa 25 γ Kresolrot. — Die Spektrophotometr. Auswertung der Rk.-Lsg. ließ bei reinen Krystallen eine Extinktion zwischen 4150 u. 5150 Å mit einem scharfen Maximum bei 4880 Å erkennen. Rk.-Lsg. mit unreinerem Prod. zeigte das gleiche Maximum bei etwas größerer Breite im Grün. (Biochem. Ztschr. 239. 209—12. 31/8. 1931. Amsterdam, Univ., Pharmacotherapie. Labor.)

WADEHN.

**J. B. Collip, D. L. Thomson, M. K. Mc Phail und J. E. Williamson,** *Das dem Hypophysenvorderlappenhormon ähnliche Hormon der menschlichen Placenta.* Placentabrei mit 1 $\frac{1}{8}$  Vol. Aceten versetzen, den Extrakt mit 0,5 ccm Eg. pro Liter ansäuern, unter vermindertem Druck einengen, die entstehende wss. Fl. mit LLOYDS Reagens versetzen, filtrieren, Filtrat einengen u. das Konzentrat mit 10 Voll. A. fällen. Die Fällung wird in W. aufgenommen, das Ungel. verworfen u. das in der Lsg. befindliche Hormon noch mehrfach der A.-Fällung unterzogen. — Die Wrkg. des Auszugs ist der Wrkg. von Hypophysenvorderlappenimplantaten ähnlich; er bewirkte starke Vergrößerung der accessor. Geschlechtsdrüsen bei der männlichen Ratte u. geringe Vergrößerung des Ovars beim Weibchen. Es war aber nicht möglich, einen so großen Wachstumseffekt auf das Ovar oder die Hoden zu erhalten, wie er von kleinen Vorderlappenimplantaten erzielt wird. Es ist möglich, daß in der Hypophyse noch ein besonderer, das Wachstum der Gonaden anregender Faktor vorhanden ist. (Canadian med. Assoc. Journ. 24. 201—10. Febr. 1931.)

WADEHN.

**Harvey Cushing, I.** *Die Wirkung von Hypophysenhinterlappenextrakt (Pituitrin) bei Injektion in den Gehirnvtrikel.* Die Wirkung einer Pituitrininjektion in den Gehirnvtrikel ist eine ganz andere als die Wrkg. einer subkutanen oder intravenösen Injektion. Es erfolgt eine starke Vasodilatation, Erröten, Schweißausbruch, Erbrechen, Temperaturabfall u. Absinken des Grundstoffwechsels; eine charakterist. Wrkg. auf die Pupille trat nicht auf. — Diese starke Wrkg. der Injektion von Hypophysenhinterlappenextrakten in den Vtrikel ist nicht nur ein Beweis des normaler Weise erfolgenden Durchtritts des Hormons in diese Hohlräume, sondern deutet auf eine bislang nicht beachtete wichtige Rolle des Hinterlappens für die Neurophysiologie hin. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 163—70. 15/4. 1931. Harvard Med. School, Peter Bent Brigham Hosp.)

WADEHN.

**Harvey Cushing, II.** *Die Ähnlichkeit der Wirkung von Pituitrin und Pilocarpin bei Injektion in den Gehirnvtrikel.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. einer Pilocarpininjektion in den Gehirnvtrikel ist gleich der einer entsprechenden Pituitrininjektion. Der Effekt auf den Vagus u. daher das Erbrechen ist nach Pilocarpin stärker, nach Pituitrin ist der Temp.-Abfall mehr ausgesprochen. — Diese Wrkgg. dürften über eine zentral autonome Reizung besonders des parasymphathischen Teils zustande kommen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 171—177. 15/4. 1931.)

WADEHN.

**Harvey Cushing, III.** *Die hemmende Wirkung des Atropins auf die durch Pituitrin- oder Pilocarpininjektion in den Vtrikel ausgelösten Erscheinungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Atropin verhindert die Folgen einer Pituitrin- oder Pilocarpininjektion in den Vtrikel vollständig, gleichgültig, ob Atropin subkutan oder ebenfalls in den Vtrikel gespritzt wird. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 178—80. 15/4. 1931.)

WADEHN.

**Harvey Cushing, IV.** *Die Art der Wirkung des in den Vtrikel eingeführten Pituitrins.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Hydrocephalus u. bei bestimmten Gehirntumoren tritt die sonst übliche Wrkg. der intraventriculären Injektion von Pituitrin nicht auf. Die Bedeutung der Nuclei des Hypothalamus für das Zustandekommen der Pituitrinrk. wird betrachtet. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 239—47. Mai 1931. Harvard Med. School and Peter Bent Brigham Hosp.)

WADEHN.

**Harvey Cushing, V.** *Die hemmende Wirkung des Avertins auf den durch Pituitrininjektion in den Vtrikel hervorgerufenen stimulierenden Reiz.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Der hemmende Einfluß des Avertins beruht wahrscheinlich auf seiner Wrkg. auf Zentren im Diencephalon. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 248—53. Mai 1931.)

WADEHN.

**Mary Sears**, *Die Reaktion der tief liegenden Melanophoren beim Frosch auf Adrenalin und Pituitrin*. Die tief liegenden Melanophoren reagieren ebenso wie die in der Haut liegenden, nur viel langsamer. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 280—82 Mai 1931. Radcliff Coll., Zool. Labor.) WADEHN.

**H. P. Teunissen**, *Über das hypothetische Antikrebs-hormon*. Die Befunde von COFFEY u. HUMBER, die aus der Nebennierenrinde krebshemmende Extrakte gewannen, werden mit den Forschungen WARBURGS u. denen von SZENT-GYÖRGYI u. DEZELFDE, die in der Nebennierenrinde eine autoxydable Hexuronsäure auffanden, in Beziehung gebracht. Die Nebennierenrinde dürfte vielleicht eine Rolle im beim Krebs gestörten Stoffwechsel spielen. (Chem. Weekbl. 28. 505—07. 5/9. 1931. Leiden.) WADEHN.

**K. Ueberrack** und **F. Zell**, *Über das Vorkommen von Insulin im Harn*. Entgegen den Befunden von PARTOS konnte in keinem Fall Insulin in einem Harn nachgewiesen werden. — Künstlich dem Harn zugesetztes Insulin läßt sich nach der Methode von PARTOS stets nachweisen, wenn bei 40° im Vakuum eingengt wird. (Biochem. Ztschr. 239. 42—47. 31/8. 1931. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Hosp., I. med. Abt.) WADEHN.

**Gustav Singer**, *Moderne Diabetestherapie*. III. Gefahren und Mißbräuche bei der Verwendung des Insulins. Klin. Bericht. (Med. Welt 5. 1423—25. 3/10. 1931. Wien, RUDOLF-Stiftung.) FRANK.

**Michael Lévai**, *Über perorale Behandlung der gastroduodenalen Geschwüre mit Bismutinsulin*. Klin. Bericht. (Wien. klin. Wchschr. 44. 1112—14. 28/8. 1931. Budapest, Graf Apponyi Poliklin.) FRANK.

**C. J. Rothberger**, *Über Einwände gegen die Herz-hormonlehre. Bemerkungen zu den Ausführungen Haberlandts*. (Vgl. C. 1931. II. 1714.) Die Existenz eines Herz-hormons ist nicht erwiesen, denn es gelingt nicht nur aus dem Herzen (wie es bei einem spezif. Herz-hormon allein der Fall sein sollte), sondern auch aus dem Muskel annähernd gleich herzwirksame Extrakte zu gewinnen. Die heute im Handel befindlichen Präparate sind in diesem Sinne keine Herz-hormonpräparate (Hormocardiol wird nicht mehr hergestellt) u. Erfolge, die über sie mitgeteilt werden, haben mit einer Herz-hormontherapie nichts zu tun. (Med. Klinik 27. 1501—1502. 9/10. 1931. Wien.) WAD.

**I. A. Kotikoff**, *Über den Eisengehalt im Blute der Säuglinge*. Fe-Geh. des Säuglingsbluts 40—45 mg-%. Abnahme des Fe mit zunehmendem Alter bei Muttermilchernährung u. Zunahme mit Einführung von Vegetabilien in die Nahrung. (Jahrb. Kinderheilkunde [3] 82. 180—93. Juli 1931.) OPPENHEIMER.

**J. K. Parnas**, *Über die Muttersubstanz des im Blut und Muskel entstehenden Ammoniaks*. Vf. sieht die Grundlagen als unzureichend an, auf denen FREUND u. LUSTIG (C. 1931. I. 3137) ihre Fraktionen als NH<sub>3</sub>-Muttersubstanzen im Blut u. Muskel ansprechen. (Biochem. Ztschr. 239. 18—20. 31/8. 1931. Lwow, Univ., medizin.-chem. Inst.) SIMON.

**L. Michaelis**, *Nachtrag zu der Arbeit: Methämoglobinbildung und Atmungssteigerung durch organische Farbstoffe*. Vf. bringt Verss. von HEUBNER mit Ferricyankalium u. mit Chinon zur Erörterung, die in mancher Beziehung den eigenen Verss. mit organ. Farbstoffen (vgl. C. 1931. II. 1156) ähnlich sind. Die histor. Darst. der Auffassung des Methämoglobins als einer Ferriverb. wird berichtigt. (Biochem. Ztschr. 239. 186—88. 31/8. 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.) SIMON.

**Kurt Walther Schultze**, *Zur Chemie des Hämosiderins*. Befunde bei experimenteller Hämosiderose (nach Injektion hämolysierten Eigenbluts) sprechen dafür, daß im Hämosiderin das Fe zum größten Teil in Ferriform vorliegt. In Leichenorganen sind Reduktionsvorgänge mangels einer exakten Best. der Oxydationsstufe nicht mehr möglich. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 86. 101—11. 3/1. 1931.) OPPENHEIMER.

**A. E. Braunstein**, *Über den Einfluß von Arsenat auf Phosphatumsatz und Glykolyse im Blut*. (Vgl. C. 1929. I. 254.) In extravasiertem Vollblut u. in glucosehaltigen Erythrocytensuspensionen bewirkt Arsenat in Konz. von  $\frac{1}{6400}$ -mol. bis zu  $\frac{1}{200}$ -mol. u. darüber raschen Zuwachs der anorgan. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Durch Arsenat werden die Wrkg. der Serumphosphatase u. die Phosphatabspaltung in nichtglykolysierenden Erythrocyten nicht beeinflusst. Die in Ggw. von Arsenat in glykolysierenden Erythrocyten in Freiheit gesetzte anorgan. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> entstammt dem Zerfall der „Pyrophosphat“-Fraktion u. der schwer hydrolysierbaren Ester, wie auch die bei fehlender Glykolyse ohne Arsenat abgespaltene H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Der Abbau der einzelnen Phosphatfraktionen in glucosefreien Erythrocyten wird durch Arsenat nicht beeinflusst. Arsenat in Konz. von  $\frac{1}{4800}$ -mol. bis auf  $\frac{1}{150}$ -mol. steigert den Zuckerschwund u. die Milchsäurebildg. in Vollblut u.

Erythrocyten, am stärksten zwischen  $\frac{1}{1000}$ -mol. u.  $\frac{1}{500}$ -mol.; Konz. über  $\frac{1}{100}$ -mol. hemmen die Glykolyse. Durch Vanadat werden Phosphorsäureumsatz u. Glykolyse der Erythrocyten in ähnlicher Weise beeinflusst. Hexosediphosphatpaltung durch Phosphatase von Erythrocytrockenpräparaten, sowie Methylglyoxalbildung, durch deren Apozymase (Glykolase) werden durch Arsenat nicht beeinflusst. Ebenfalls ohne Wrkg. ist letzteres auf die Ketonaldehydmutase der Erythrocyten. — Der Mechanismus der Arsenatwrkg. auf Phosphatalsatz u. Kohlenhydratabbau wird besprochen. (Biochem. Ztschr. 240. 68—93. 30/9. 1931. Moskau, Biochem. Inst. d. Volkskommissariats f. Gesundheitswesen.)

SIMON.

**Heinrich Schur**, *Allgemeine Ernährungslehre mit besonderer Berücksichtigung der modernen Diätikuren.* (Wien. med. Wchschr. 81. 1143—50. 1213—17. 1282—84. 26/9. 1931.)

PFLÜCKE.

**Hisasi Ariyama und Katuo Takahasi**, *Über den relativen Nährwert verschiedener Kohlenhydrate und verwandter Verbindungen.* Bei Fütterung männlicher Albinoratten mit 4,2 g Grundnahrung (27% Fleischprotein, 70% Butter, 3% Mc COLLUM-Salz, dazu täglich 0,2 g Trockenhefe) u. 1,25 g Kohlenhydraten erwies sich von Poly- u. Disacchariden Maltose am wirksamsten auf das Wachstum, darauf folgten Stärke, Dextrin, Lactose, Saccharose, Inulin, Glykogen u. Funkan; sehr minderwertig war Konjak u. wirkungslos Agaragar. Von Monosacchariden entsprachen Fructose u. Glucose der Stärke. Dann kamen Galaktose, Mannose, Arabinose u. Xylose, am wenigsten wirkten Dioxyaceton u.  $\alpha$ -Methylglykosid; Glucosamin ist bei 1,25 g schädlich. Von Alkoholen ist A. am nahrhaftesten, Glycerin steht auf gleicher Stufe wie Stärke, Mannit ist minderwertig, Äthylenglykol in Menge von 1,25 g giftig. Der Nährwert von Glucosäure, Zuckersäure u. Alanin ist gleich  $\frac{1}{2}$  des von Glucose; Schleimsäure, Glycerinsäure u. Phenylalanin sind bei 1,25 g schädlich. Arabinose u. Xylose zeigten Nährwert. Am Ende der Fütterungsperiode lieferte der Urin der Tiere mit BENEDICT'S Reagens bei Fütterung von Lactose, Galaktose, Mannose,  $\alpha$ -Methylglykosid, Glucosamin, Arabinose, Xylose u. Dioxyaceton Red.; die relativ geringe Assimilierbarkeit dieser Kohlenhydrate kann als Ursache des geringen Nährwertes angesehen werden. Lactose wirkte aber trotz der niedrigen Assimilierbarkeit stark fördernd auf das Wachstum, besonders im ersten Teil der Fütterungsperiode. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 6. 1—5. Tokio, Komaba, Imp. Univ.)

GROSZFELD.

**Hisasi Ariyama und Katuo Takahasi**, *Die Assimilationsgrenze von Kohlenhydraten.* (Vgl. vorst. Ref.!) Bei Fütterung steigender Mengen bis zum Auftreten von Zucker (gegebenenfalls nach Hydrolyse) im Urin (Prüfung mit dem Reagens von BENEDICT, bei Glucosamin von NYLANDER) bei Albinoratten betrug die mittlere Toleranz auf 100 g Körpergewicht für Inulin 1,56, Maltose 1,50, Glucose 1,04, Dextrin 0,82, Saccharose 0,76, Fructose 0,50, Dioxyaceton 0,32, Glucosamin-HCl 0,30, Mannose 0,28, Lactose 0,16, Arabinose 0,10, Galaktose u. Xylose unter 0,10; bei Mischungen lag die Toleranz zwischen der der Komponenten. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 6. 5—8. Tokio, Komaba, Imp. Univ.)

GROSZFELD.

**Barbara G. E. Morgan und Katharine H. Coward**, *Die Bestimmung von Vitamin A in der Butter.* Es wird durch entsprechende Verss. an Ratten festgestellt, daß eine früher mitgeteilte Methode zur Best. von Vitamin A in Lebertran auch zur Best. des Vitamins in Butter bei einer Genauigkeit von  $\pm 30\%$  angewendet werden kann. Das Verf. wird eingehend beschrieben u. seine Bedeutung betont, insofern, als bei der Unten. von Butter wechselnde Mengen Fett dem Versuchsfutter zugefügt werden müssen, welche unter ungeeigneten Bedingungen das Ergebnis fälschen könnten. (Lancet 221. 758—59. 3/10. 1931. London, Pharmacol. Soc.)

SCHWAIBOLD.

**T. C. Angus, F. A. Askew, R. B. Bourdillon, H. M. Bruce, R. K. Callow, C. Fischmann, J. St. L. Philpot und T. A. Webster**, *Über eine kristallisierte antirachitische Substanz.* Die früher (vgl. C. 1930. II. 2531) beschriebene Gewinnung einer kristallinen, antirachit. akt. Substanz wurde durch einige Abänderungen des Verf. verbessert. Es werden die Art der Bestrahlung, die Entfernung des unveränderten Ergosterins, die Hochvakuumdest., die Vorsichtsmaßregeln gegen Oxydationsvorgänge, die Methoden (biolog. u. physikal.) zur Feststellung der Wirksamkeit der kristallinen Substanz, sowie deren Stabilität, das Ergebnis der Elementaranalyse ( $C_{27}H_{24}O$ ) u. das Mol.-Gew., die Farbrkk., einige chem. Rkk. u. Veresterungen beschrieben. Verss. über die tox. Wrkgg. ergaben, daß die Substanz ebenso tox. zu sein scheint wie übliche Bestrahlungsprodd., möglicherweise durch Beimengungen tox. Substanzen. Die Wrkg. von ultravioletter Bestrahlung der Substanz wurde eingehend untersucht. Die Beziehung dieser Substanz zu

Vitamin D wird besprochen. Sie wird vorläufig Calciferol genannt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108. 340—59. 1/6. 1931. London, Nation. Inst. Med. Res.) SCHWAIB.

**G. Mansfeld und Z. Horn.** *Über die antirachitische Wirkung von gehärtetem Lebertran.* Vf. untersuchten das Präparat *Jemalt*, ein gekörntes Pulver mit einem Geh. von 30% gehärtetem Lebertran ohne Trangeschmack, auf seine wachstumsfördernde u. antirachit. Wirksamkeit. Das Ergebnis war, daß bei geringen Zusätzen zu rachitogener, A-freier Ernährung gutes Wachstum erzielt wurde. Durch blutchem., röntgenolog. u. histolog. Unters. konnte ferner gezeigt werden, daß vollentwickelte Rattenrachitis durch *Jemalt* bei 1% in der Nahrung geheilt wird. Ähnlich war die prophylakt. Wrkg. (Dtsch. med. Wehschr. 57. 1452—55. 21/8. 1931. Pécs, Univ., Pharmakolog. Inst.) SCHWAIBOLD.

**B. Bleyer und F. Fischler.** *Zur Frage der Beeinflussbarkeit der Rachitis ohne Anwendung von bestrahlten Ergosterinpräparaten.* Ausführungen über den Synergismus der Vitamine, den im Zusammenhang damit stehenden Kalk-Phosphorstoffwechsel (Inositphosphorsäureester, Phytin). Analyt. Mitteilungen über das Präparat *Vitophos* mit Kennzeichnung desselben. Unter anderem konnte 12% Inosit daraus gewonnen werden. Chem. Unterss. der Mineralanteile des Skelettmaterials von Tieren auf rachitogener Kost u. solchen mit 3—7% *Vitophos*zulage, durch welche letztere die Schädigungen durch die Versuchsfütterung ausgeglichen wurden. Bemerkungen über den Synergismus von Pflanzenvitaminen u. Calcium-Magnesium-Inositphosphorsäuresalzen zur Anlagerung dieser Minerale im Knochenystem. (Dtsch. med. Wehschr. 57. 1741 bis 1743. 9/10. 1931. Deutsche Forschungsanst. u. Univ.-Inst. f. Lebensmittelchem.) SCHWAIBOLD.

**P. György und G. Popoviciu.** *Untersuchungen über die experimentelle Rattenrachitis.* V. Mitt. *Zur Toxizität bestrahlter Ergosterinpräparate.* (IV. vgl. C. 1931. I. 2079.) Es ist bisher nicht gelungen, durch Bestrahlung von Ergosterin ein antirachit. hochwirksames, aber ungiftiges Präparat zu erhalten. Filtriert bestrahltes ( $> 275 \mu\mu$ ) „reines D-Vitamin“ nach VAN WIJK u. REERINK erwies sich als prakt. ebenso giftig wie unfiltriert bestrahlte Präparate. Mit einem ebenfalls langwellig ( $> 280 \mu\mu$ ) bestrahlten Präparat (Aktinosan nach REITER) konnte keine tox. Wrkg. hervorgerufen werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß, wie Vf. feststellten, das Präparat auch sehr viel geringer antirachit. akt. war, auch geringer als die Deklaration. Es gelingt (nach WINDAUS) eine Dissoziation zwischen den antirachit. u. tox. Eigg. durch geeignete Erhitzung, indem erstere stark abgeschwächt, letztere erhalten werden. Bei erhitzten bestrahlten Ergosterinpräparaten ist die serumphosphat- bzw. serumkalkerhöhende Wrkg. vermindert, aber nur bei rachit., nicht jedoch bei n. Tieren. Es wird daher erneut für die Prophylaxe Vorsicht gefordert. Wiederbestrahlung von erhitzten Präparaten machte sie erneut antirachit. akt. bei leichter Abschwächung der Toxizität, jedoch konnte man durch öftere Wiederholung zu keinem ungiftigen Präparat gelangen. (Jahrb. Kinderheilkunde [3] 82. 34—74. Juni 1931. Heidelberg, Kinderklin.) SCHWAIB.

**G. C. Supplee, O. J. Kahlenberg, G. E. Flanigan und O. D. Dow.** *Der relative antineurische (Vitamin „B“) Gehalt gewisser Milchpräparate.* (Vgl. C. 1931. II. 738.) Aus entsprechenden Verss. an Tauben ergab sich, daß ein wasserl. Milch-Vitamin-Konzentrat, welchem Fett, Casein, Albumin u. im wesentlichen der Milchzucker fehlte, eine etwa  $\frac{1}{4}$  so starke antineurit. Wirksamkeit zeigte als Reishüllen (bezogen auf gleiches Gewicht der verwendeten Materialien). Weiterhin hatte Trockenmolke etwa  $\frac{1}{10}$  der Wrkg. von Reishüllen u. die Hälfte der Wirksamkeit des Milch-Vitamin-Konzentrates. (Journ. Dairy Science 14. 447—54. Sept. 1931. New York, Dry Milk Comp. Research Lab.) SCHWAIBOLD.

**Elisabeth Gerhartz.** *Salze und Eiweißstoffwechsel.* Darreichung von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{KCl}$  begünstigt den N-Ansatz bei vorhergehendem Salzangel, verschlechtert ihn aber bei ausreichender Versorgung des Vers.-Tieres mit Mineralstoffen. Phosphatzugabe verschlechtert die N-Bilanz. Gleichsinnige Änderungen, wie in der Bilanz, finden sich in den Ca-Verss. auch für die N-Ausnutzung. (Biochem. Ztschr. 239. 404—16. 17/9. 1931. Rheinbach.) SIMON.

**Letterio Cannavò.** *Untersuchungen über den intermediären Fettstoffwechsel bei Diabetikern und Leberkranken.* Alle oder fast alle Fettsäuren der aliphat. Reihe sind acidot., alle Fettsäuren mit gerader Zahl von C-Atomen sind intensiv ketogen. Durch Zufuhr von ungeraden Säuren verursachte Acidose kann auf organ. Säuren ohne Ketoncharakter, die bei ihrem Abbau entstanden sind, zurückgeführt werden. Gleichzeitig mit dem Auftreten von Acidose wurde eine mehr oder weniger beträchtliche Steigerung



der Ammonurie beobachtet. Bei allen zur Unters. gelangten Leberkranken bestand ein leichter Grad von Ketonämie u. Ketonurie. (Biochem. Ztschr. **239**. 100—09. 31/8. 1931. Palermo, Univ., Medizin. Klinik.) SIMON.

**Amandus Hahn, H. Belmonte und H. Niemer**, *Über die Bedeutung der Struktur des Muskels für die Bildung von Kohlenhydraten in Sauerstoff*. Nach MEYERHOF, LOHMANN u. MEYER (C. 1925. II. 317) synthetisieren isolierte Frochsmuskeln in O<sub>2</sub>-gesätt. Lsg. unter Atmungssteigerung zugesetztes Lactat zu Glykogen. Diese Synthese wird verringert, wenn der Muskel (Sartorius) querschnittsen wird, während Längszerschneidung nur einen geringen Einfluß ausübt. Hyperton. Lsgg. verändern die Synthesefähigkeit des intakten Muskels nicht, schädigen aber die geringere des querschnittsenen Muskels noch weiter. Die n. Bldg. von Kohlenhydrat in lactat-haltiger Lsg. scheint also an die Struktur der Zellen geknüpft zu sein (vgl. C. 1931. I. 1784). (Ztschr. Biol. **91**. 491—95. 15/9. 1931. München, Physiol. Inst.) LOHM.

**E. Boyland**, *Über den Oxydationsquotienten der Milchsäure im Muskelgewebe des Warmblüters*. Entgegen den Angaben von HAHN, FISCHBACH u. NIEMER (C. 1931. I. 1784) ergibt sich der Oxydationsquotient:

Verschwundener Spaltungsumsatz in Mol Milchsäure

oxydierte Milchsäureäquivalente

in Warmblütermuskulatur (Rindermuskulatur) n. zwischen 3 u. 6, wobei auch in der Regel in Sauerstoff eine deutliche Milchsäurebdg. auftritt. (Biochem. Ztschr. **237**. 418—26. 24/7. 1931. Heidelberg, Inst. für Physiologie am Kaiser Wilh.-Inst. für med. Forschung.) KOBEL.

**O. Meyerhof**, *Über den Kohlenhydratverbrauch bei der aeroben Tätigkeit des Kaltblütermuskels*. (Vgl. OCHOA, C. 1931. I. 962). Wenn der Gesamtkohlenhydratgeh. des Frochsmuskels über etwa 0,5% liegt, so geschieht die Arbeitsleistung nahezu ausschließlich auf Kosten des Kohlenhydrats, während bei einer Herabminderung auf unter 0,3% (mittels starker Insulindosen) ein beträchtlicher Teil der Gesamtleistung des isolierten Muskels (bis 500 kg Spannung pro g Muskel) auf die Oxydation von Nichtkohlenhydrat bezogen werden muß. (Biochem. Ztschr. **237**. 427—36. 24/7. 1931. Heidelberg, Inst. für Physiologie am Kaiser Wilh.-Inst. für med. Forschung.) KOBEL.

**Gustav Embden und Margarete Lehnartz**, *Über die Abspaltung von Pentose bei der Muskelarbeit*. Die freie Pentose wurde in dem Filtrat des Trichloressigsäure-extraktes der Muskeln nach Fällung mit ammoniakal. alkoh. Mg-Lsg. u. nach Ver-gärung der Hexosen mittels der Orcinrk. halbquantitativ bestimmt. Die Verss. zeigen eine Zunahme der „alkohollösl.“ Pentose nach der Ermüdung des Muskels. Diese Zu-nahme beruht auf der Spaltung der Esterbindung zwischen Pentose u. Phosphorsäure des Adenylsäurekomplexes. Eine Wiederveresterung bei der Erholung von vorsichtig gereizten Muskeln scheint nicht stattzufinden. Bei völlig ermüdeten Muskeln beträgt die Pentoseabspaltung etwa 1 mg Pentose für 100 g Muskulatur. (Ztschr. physiol. Chem. **201**. 149—56. 28/9. 1931. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol.) LOHMANN.

**Robert Herbst und Paul Schellenberg**, *Cocain und Muskelarbeit*. II. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Beeinflussung des Gasstoffwechsels*. Die durch Cocain bewirkte leichte Stoffwechselerhöhung ist auf eine Reizung der nervösen Zentren zurückzuführen. Der Energieverbrauch bei Körperarbeit wird durch Cocain nicht beeinflusst, die Erholungsgeschwindigkeit nach körperlicher Arbeit beschleunigt. (Arbeitsphysiol. **4**. 203—16. 24/4. 1931. Königsberg, Med. Univ.-Poliklinik.) LOHM.

**O. Meyerhof und E. Boyland**, *Über den Atmungsvorgang jodessigsäurevergifteter Muskeln*. Es wird der Atmungsvorgang des Kaltblütermuskels in Ggw. von Jodessig-säure untersucht. Das langsame Einsetzen der Jodessigsäurevergiftung ist zu einem Teile auf das langsame Eindringen in den Muskel bis zum Gleichgewicht zurückzuführen. Die Vervollständigung der Vergiftung geschieht erst nach erreichtem Verteilungs-gleichgewicht. Bei einer bestimmten Konz. (0,25·10<sup>-3</sup>) u. einer Einw.-Dauer von 1 Stde. ist die Milchsäurebdg. fast vollständig, die Atmung aber noch nicht sehr stark gehemmt. Die Atmungshemmung ist dagegen progressiv u. nicht immer ganz gleich. Die Atmung wird durch d-Lactat (aber nicht l-Lactat) in ähnlicher Weise, eventuell noch stärker gesteigert wie im n. Muskel. Gleichzeitig wird Lactat oxydiert. Dasselbe gilt auch für brenztraubensaures Salz. Muskelgewebsbrei, der aus ver-gifteten Sartorien hergestellt ist, zeigt ebenfalls mit Lactat eine erhebliche At-mungssteigerung, ähnlich wie fluoridvergiftete Muskulatur. In allen Fällen ist der Lactatschwund nicht größer, als der Gesamtatmung entspricht. Eine bilanz-

mäßige Kohlenhydratsynthese ist daher nicht nachzuweisen. Der respirator. Quotient ist gegenüber dem n. deutlich herabgesetzt, u. zwar auf 0,7—0,8, sowohl in intakter, wie in zerschnittener Muskulatur, wird aber durch Lactatzusatz auf etwa 0,95 gesteigert. Ebenso ist auch während der Erholungsoxydation nach Reizung der respirator. Quotient der stark erhöhten Atmung nur 0,8. Man darf daraus schließen, daß sowohl in der Ruhe, wie nach der Tätigkeit von dem Muskel fast kein Kohlenhydrat oxydiert wird u. daß wegen Mangel an Milchsäure auch keine Lactatoxydation stattfindet. Zugewetztes Lactat kann dagegen in ähnlicher Weise wie im n. Muskel oxydiert werden. (Biochem. Ztschr. **237**. 406—17. 24/7. 1931. Heidelberg, Inst. für Physiol. am Kaiser Wilh.-Inst. für mediz. Forsch.) KOBEL.

**Hans Rothmann**, *Klinische Untersuchungen über die Adenosinphosphorsäure [Adenin-Nucleotid] in Blut und Galle. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Entstehung der endogenen Harnsäure im menschlichen Organismus.* Nach einer genau ausgearbeiteten Methode (s. Original), deren Prinzipien von JACKSON JUN. angegeben worden sind (C. **1923**. III. 1099. 1329; u. **1924**. II. 353), gelingt der regelmäßige Nachweis von Adenin-Nucleotid im menschlichen Blut quantitativ. Durchschnittlicher Wert 15—18 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bei einer Schwankungsbreite von 10—28 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Abhängigkeit von der Erythrocytenzahl scheint vorzuliegen. Bei Anämien wurden die niedrigsten, bei Polyglobulien die höchsten Werte gefunden. Beziehungen zu Harnsäure- u. Harnstoffwerten ließen sich nicht erkennen. Bei Hefenucleinsäure-Belastung wird der Adenin-Nucleotidwert erhöht; bei Fettbelastung stark gesenkt, was mit einer Verminderung der Erythrocytenzahl bei starker Fettzufuhr zusammenhängen dürfte. Bei echter Gicht liegen die Adenin-Nucleotidwerte im Blut niedrig. Zusammenhänge mit dem endogenen Harnsäurewert wahrscheinlich. Durch Adenosinphosphorsäure-Belastungsverss. kann es wahrscheinlich gemacht werden, daß ein großer Teil der endogenen Harnsäure aus dem intermediären Abbau der Adenosinphosphorsäure zu erklären ist. Nicht unerhebliche Mengen Adenin-Nucleotid wurden in der Galle nachgewiesen. (Isolierung von Adenin als Pikrat.) (Ztschr. ges. exp. Medizin **77**. 22—57. 2/6. 1931. Halle a. S., Med. Univ.-Klin.) OPPENHEIMER.

**Ludwig Pincussen**, *Über den Einfluß von zugeführtem anorganischem und organischem Brom und Jod auf die Verteilung dieser Halogene im Organismus.* (Klin. Wchschr. **10**. 1711—12. 12/9. 1931. Berlin, Krankenh. am Urban.) FRANK.

**Taneyoshi Miyamoto**, *Experimentelle Untersuchungen über die Schädigung des Gehörorgans durch die Giftwirkung der Arzneimittel. Die Wirkung des Atozyls auf das Gehörorgan.* Wiederholte Atozylinjektionen führen beim Meerschweinchen zu Veränderungen im Labyrinth. (Arbb. med. Univ. Okayama **2**. 412—35. 1931. Okayama, Hals-, Nasen- u. Ohrenklin. d. Univ.) OPPENHEIMER.

**Fernand Mercier**, *Sparteinnwirkung auf das Rückenmark.* Im Tierexperiment gelingt es, durch Sparteininjektion in den Rückenmarkskanal eine Anästhesie hervorzurufen wie mit Cocain u. seinen Ersatzmitteln. (Compt. rend. Soc. Biol. **107**. 678—81. 19/6. 1931. Marseille, Fac. de méd. et de pharmac. Labor. de pharmacod.) OPP.

**Otto Geßner**, *Uzara [Pharmakologie und therapeutische Verwendung].* (Fortschr. Therapie **7**. 463—66. 10/8. 1931. Marburg, Pharmakolog. Inst.) OPPENHEIMER.

**F. Högler**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Leberschädigung durch Atophan bzw. atophanhaltige Präparate (Arcanol).* Nach Zufuhr von Arcanol konnte Vf. bei einigen Personen neben Magen-Darmstörungen auch Leberschädigungen mit starkem Ikterus beobachten. (Wien. klin. Wchschr. **44**. 1246—49. 2/10. 1931. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Spital.) FRANK.

**C. Amsler**, *Zur Pathogenese der Gewöhnung an Morphin.* Die Wrkgg. des Morphins werden als phas. aufgefaßt. Der lähmenden kurzdauernden Wrkgs.-Phase folgt die erregende langdauernde. Zahlreiche Beobachtungen aus der Literatur belegen diese Auffassung, die logischerweise dann die Morphingewöhnung als eine Phasenverschiebung erklärt, bei der die erregenden Phasen zunehmen, während die lähmenden an Stärke u. Dauer abnehmen. Weitere ausgedehnte theoret. Erörterungen u. Hinweis darauf, daß auch die Gewöhnungen an andere narkot. Gifte, z. B. A. durch Phasenverschiebung, durch Umwandlung der einen Wirkung eines Giftes durch eine andere Wirkung des gleichen Giftes sich erklären lassen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **161**. 233—46. 1931. Riga, Pharmakol. Inst. d. lett. Univ.) OPPENHEIMER.

**Robert Brandt**, *Zur Frage der indirekten Salvarsanwirkung.* Die Ausschaltung des retikulo-endothelialen Systems ist nicht geeignet, die Salvarsanwrkg. bei experi-

menteller Kaninchensyphilis in erkennbarer Weise zu verringern. (Wien. klin. Wchschr. 44. 1225—26. 25/9. 1931. Wien, Univ.) FRANK.

**F. Rothschild**, *Studien über chronische Ephedrinwirkung. Zugleich Versuche zur Erzeugung experimentellen Dauerhochdruckes und dessen Beeinflussung durch ein Antihypertonicum („Vasoclin“)*. Vasoclin (Calciumnitrit-Theobromincalcium) bewirkte schnelle Senkung experimentell erhöhten Blutdruckes. (Ztschr. ges. exp. Medizin 78. 412—25. 7/9. 1931. Mannheim, Städt. Krankenanst. Hauptlab.) WADEHN.

**K. Fromherz und A. Welsch**, *Die Herzwirkung des Convallatoxins, eines kristallisierten Glykosids aus Convallaria majalis*. Convallatoxin (vgl. KARRER, C. 1929. II. 56) hat 3000—3500 F.D. pro mg. Der Herzwrkg. nach gehört es in die Gruppe des *Strophanthins*. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 161. 306—09. 1931. Basel, Pharmakol. Labor. d. Fa. Hoffmann-Laroche.) OPPENHEIMER.

**S. O. Romm und E. E. Krister**, *Wirkung des Sparteins auf das Herzgefäßsystem*. Die Sparteinwrkg. ist mit der Digitaliswrkg. nicht zu identifizieren. Der Wrkgs.-Mechanismus ist ein grundverschiedener. Spartein hat keine kumulativen Eigg., es läßt Gewöhnungserscheinungen auftreten, verengt die peripheren u. die Coronargefäße, lähmt den Hemmungsapparat des Herzens (daher scheinbare Herzstimulation). (Ztschr. ges. exp. Medizin 78. 567—80. 19/9. 1931. Kiew, Therap. Klin., Med. Inst.) OPP.

**K. Fromherz und A. Welsch**, *Vergleich der Toxizität verschiedener herzwirksamer Reinsubstanzen und Fraktionen aus Digitalis purpurea für den Frosch und die Katze bei verschiedenen Applikationsbedingungen*. Von Digitoxin, Digitalin Nativelle, Digalen, einer Gesamtglykosidfraktion, Gitalin (CLOETTA), Gitoxin, Gitalin (KRAFT), Digitoxigenin, Gitoxigenin, Anhydrodigitoxigenin u. von Digitalinum verum wird vergleichsweise mit der Frosch- u. Katzenmethode die biol. Wirksamkeit festgestellt. Die Gruppe der Gitalin (KRAFT) entfaltenden Stoffe wird am Frosch wirksamer befunden. (Beimengung einer Substanz von hoher Froschgiftigkeit u. niederm Katzen-titer, Digitalin?). Reinglykoside, Gitalin (CLOETTA), Gitoxin u. die Genine haben hohe Katzenwirksamkeit. Perorale Wirksamkeit der Digitalisglykoside wird tierexperimentell nachgewiesen, die der Genine als außerordentlich gering erkannt. Aus den Einzelheiten u. der Gesamtheit der Ergebnisse werden Schlüsse auf die prakt. Bedeutung der Wert-Best. durch den Tiervers. gezogen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 161. 266—305. 1931. Basel, Pharmakolog. Labor. d. Fa. Hoffmann-La Roche A.G.) OPP.

**H. Kleinmann**, *Zur Frage der Toxizität des Thalliums bei Kleinkindern*. TI ist in jedem Kindesalter tox. (Arch. Dermat. Syphilis 164. 181—83. 23/9. 1931. Bern, Univ.) FRANK.

**Carl-Heinz Goldmann**, *Über Vergiftung mit Chinin*. Selbstmordvers. durch Einnehmen von *Chininsulfat*. (Med. Klinik 27. 1425. 25/9. 1931. Neukölln, Städt. Krankenhaus.) FRANK.

**A. Sartori**, *Tödlicher Unglücksfall durch Rattengift*. In den Organen eines nach Einnehmen von As-haltigem Rattengift gestorbenen Kindes konnte As in allen Organen einwandfrei nachgewiesen werden. (Chem.-Ztg. 55. 752. 30/9. 1931. Breslau, Chem. Unters.-Anst.) FRANK.

**H. Spaeth und Gg. Soika**, *Tödliche Vergiftung mit Arsenwasserstoff, bei der zunächst eine Cadmiumvergiftung angenommen wurde*. Es wird über einen tödlich verlaufenen Vergiftungsfall eines in einer chem. Fabrik mit der Herst. von Cd-Schwamm beschäftigten Arbeiters berichtet. Dieser hatte gegen seine Anweisung den Cd-Schwamm in einem stark H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigem W. gewaschen, u. dabei AsH<sub>3</sub> eingeatmet. Das As war in dem Cd als Verunreinigung vorhanden. (Med. Klinik 27. 1388—90. 18/9. 1931. Hannover, Städt. Krankenh.) FRANK.

**B. Kogan**, *Zur Klinik der akuten Arsenwasserstoffvergiftung*. Beschreibung von 2 Fällen von AsH<sub>3</sub>-Vergiftung, entstanden bei der Herst. von Spielballons. Eingehende Betrachtung der Einw. auf die Formelemente des Blutes. Nachweis von *Hämatin* im Serum, dessen Bedeutung für die Veränderung der Hautfarbe besprochen wird. Ausscheidung von Hämoglobin im Harn, Übergang in Methämoglobin u. Hämatin erklärt den geringen Anstieg von Bilirubin im Serum, Urobilin in Urin u. Fäces trotz starker Hämolyse. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 161. 310—24. 1931. Moskau, Therap. Abt. Inst. f. Erforsch. d. Berufskrht.) OPPENHEIMER.

Medical Research Council. The quantitative estimation of vitamin D by radiography. London: H. M. S. O. 1931. 1s. net.

Gouray, Etudes des applications médicamenteuses du lait. Paris: L. Arnette 1931. (44 S.) Br.: 6 fr.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Justin Dupont und Jean-Jacques Guerlain**, *Über die trockene Destillation des Perubalsams*. (Vgl. C. 1931. I. 111.) Der *Perubalsam* von Myroseylum balsamum var. *β* Pereirae ist eine dicke, rotbraune Fl., welche aus Benzoesäurebenzylester, wenig Vanillin (2%) u. phenol. Harzen besteht. Letztere können isoliert werden, wenn man den Balsam im hohen Vakuum dest., wobei ca. 65% Destillat u. ein fester, brauner, in Laugen völlig l. Rückstand erhalten werden. Letzterer stellt die phenol. Harze dar u. wurde der pyrogenen Zers. unterworfen, wobei sich dieselben Gase entwickelten wie beim Tolubalsam. Die teerige Fl. wurde mit Dampf dest., erhaltenes Öl mit NaOH behandelt. Aus dem unl. Teil wurden bis jetzt *Toluol* u. *Styrol* isoliert; die höher sd. Verbb. werden noch untersucht. Alkal. Lsg. mit CO<sub>2</sub> gesätt., ausgeschiedenes Öl wie beim Tolubalsam behandelt. Isoliert wurden: *Guajacol*, F. 30°, Kp. 205°; Carbonat, F. 87°. *Kreosol*, Kp. 222°; Carbonat, F. 143°. *Äthylguajacol*, Kp. 230—232°; Carbonat, F. 108°. Die Harze des Perubalsams liefern also bei der pyrogenen Zers. dieselben KW-stoffe u. Phenoläther wie die des Tolubalsams. Die beiden Balsame sind folglich ihrer Natur nach analog. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 342—43. 17/8. 1931.) LB.

**Hans Trunkel**, *Extractum Sennae aquosum siccum*. Mitteilung einer Methode, nach der aus *Folia Sennae concisa* trockener Extrakt in einer Ausbeute von 29% gewonnen wird. (Pharmaz. Ztg. 72. 309. 14/5. 1931. Leipzig.) PANGRITZ.

**William F. Reindollar und James C. Munch**, *Vergleich der chemischen und biologischen Wertbestimmung von Oleum Chenopodii*. Die bei der Gewinnung von *Oleum Chenopodii* durch W.-Dampfdest. erhaltene wss. Fl. liefert bei nochmaliger Dest. sogenanntes „high-test“-Öl. D. u. chem. Wertbest. (nach dem amerikan. Arzneibuch) zeigen, daß es reicher an Ascaridol ist als n. Öle. Die Ausarbeitung einer mit der chem. Ascaridolbest. übereinstimmenden biol. Untersuchungsmethode gelang nicht. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 443—45. Mai 1931.) HERTER.

**T. C. Daniels und R. E. Lyons**, *Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger phenylsubstituierter Säuren in Beziehung zu ihrer baktericiden Wirkung*. LAWS (Journ. Physiol. 17 [1894/95]. 360) hatte gefunden, daß die baktericide Wrkg. von phenylsubstituierten Säuren mit der Länge der Seitenkette zunimmt. Vff. wollen diese Angabe nachprüfen u. Zusammenhänge mit physikal. Eigg. aufdecken. Es wird daher die Löslichkeit bei 30 u. 40° in W., die Verteilung in  $\frac{1}{200}$ -n. Lsg. zwischen W. u. Baumwollamenöl, die Adsorption an aktive Kohle aus  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$ -n. Lsg., die relative innere Reibung von  $\frac{1}{300}$ -n. Lsg. bei 35°, die Oberflächenspannung  $\frac{1}{100}$ °,  $\frac{1}{200}$ ° u.  $\frac{1}{500}$ -n. wss. Lsg. bei 26°, die H-Ionenkonz. in den gleichen Lsgg. u. von Jones die baktericide Wrkg. für Colibazillen von Benzoesäure, Phenylessigsäure,  $\beta$ -Phenylpropionsäure,  $\gamma$ -Phenylbuttersäure,  $\delta$ -Phenylvaleriansäure u.  $\varepsilon$ -Phenylcapronsäure bestimmt. Die baktericide Wrkg. nimmt von Benzoesäure zu Phenylessigsäure ab u. steigt dann ziemlich gleichmäßig mit der Kettenlänge an. Löslichkeit, Adsorption u. Verteilungskoeff. gehen damit parallel, zeigen also auch einen Umkehrpunkt der Kurven bei Phenylessigsäure. Oberflächenspannung u. H-Ionenkonz. der Lsgg. nehmen mit wachsender Kettenlänge ziemlich gleichmäßig ab. (Journ. physical Chem. 35. 2049—60. Juli 1931. Indiana-Univ., Organ.-Chem. Lab.) LORENZ.

**C. Brüggemann**, *Das Desinfektionsmittel „Sagrotan“ als Entwesungsmittel*. Sagrotan ist ein sehr brauchbares Entseuchungsmittel u. in der Hand des Fachmannes unbedingt zuverlässig u. gefahrlos. (Ztschr. Desinfektion 23. 251—54. Aug. 1931. Hamburg.) GRI.

**I. Thomann**, *Beobachtungen über die Haltbarkeit von Reinchloramin und Rohchloramin*. Bericht über vergleichende Unters. Für die Desinfektionspraxis ergab sich, daß Rohchloramin in der üblichen Verpackung trocken u. vor Licht geschützt aufbewahrt, in Jahresfrist kaum im Cl-Geh. zurückgeht. (Ztschr. Desinfektion 23. 325—30. Aug. 1931. Bern.) GRIMME.

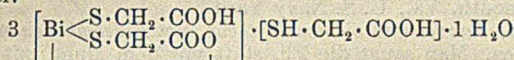
**Northwest Paper Co.**, Cloquet, übert. von: **Anton Hogstad**, St. Paul, V. St. A., *Gewinnung von Alkaloiden*. Die Alkaloide enthaltenden Drogen werden in einem durch Diaphragma abgeschlossenen Raum der Einw. des elektr. Stromes ausgesetzt, wobei die Alkaloide an die Kathode wandern. Man behandelt z. B. fein zerkleinerte *Chinarinde* in  $\frac{1}{4}$ %ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 220 Volt. — Das Verf. ist allgemeiner Anwendung fähig, z. B. zur Darst. von Opiumalkaloiden, Nicotin, Strychnin, Solanaceenalkaloiden,

Purinbasen, Physostigmin, Ipecacuanha-, Coca- usw. -Alkaloiden. (A. P. 1 815 302 vom 17/3. 1926, ausg. 21/7. 1931.) ALTPETER.

**Nicolai Cahn**, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren, Gewebe aus pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen, insbesondere chirurgische Verbandstoffe, mit im Röntgenbild Schatten liefernden Stoffen zu versehen*, 1. dad. gek., daß nur einzelne Stellen, Streifen oder Fäden des Gewebes mit dem im Röntgenbild Schatten liefernden Stoff imprägniert werden. — 2. dad. gek., daß in die Gewebe entsprechend imprägnierte Fäden in regelmäßigen Abständen eingewebt werden. (D. R. P. 531 081 Kl. 8k vom 2/3. 1929, ausg. 4/8. 1931.) BEIERSDORF

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehrle**, Bad Soden, Taunus, **Walter Herrmann** und **Paul Fritzsche**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung komplexer organischer Bleiverbindungen*. dad. gek., daß Pb-Salze, Pb-Oxyde oder Pb-Hydroxyd mit Oxycarbonsäuren u. aliph. oder hydrierten heterocycl. Basen in wss. Medium behandelt werden. — Z. B. wird aus Bleizucker gefälltes  $PbSO_4$  (I) in ammoniakal. Weinsäurelsg. umgesetzt u. mit A. die Verb.  $[(C_6H_4O_6)_3(NH_4)_4Pb]$  gefällt. Letztere wird in eine Lsg. von Piperazinhydrat (II) eingetragen u. durch Einleiten von  $N_2$  das  $NH_3$  vertrieben. — I wird in W. mit Weinsäure (III) u. Diäthylamin (IV) gel. — Ebenso läßt sich I mit III u. Diäthylaminoäthanol oder mit Citronensäure u. IV oder mit  $(CH_3)_3N \cdot HCl$  u. III oder  $CH_3NH_2 \cdot HCl$  u. III oder  $CH_3NH_2 \cdot HCl$  u. Gallussäure in Lsg. bringen. — Als Oxy Säuren sind auch Protocatechusäure, Äpfelsäure brauchbar, als Pb-Verbb. das Nitrat oder Pb-Glätte. — Die Prodd. sollen zur Carcinombehandlung verwendet werden. (D. R. P. 522 789 Kl. 12 q vom 22/7. 1928, ausg. 15/4. 1931.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehrle**, Bad Soden, Taunus, **Walter Herrmann** und **Paul Fritzsche**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Wismutdithioglykolsäure und ihren Salzen*, dad. gek., daß man in saurer Lsg. Thioglykolsäure (I) mit Bi-Salzen umsetzt oder Salze der Wismuttrithioglykolsäure (II) mit Säuren behandelt u. gegebenenfalls die so erhaltene Wismutdithioglykolsäure (III) mit Alkalien umsetzt. — Z. B. wird eine mit  $Na_2CO_3$  neutralisierte Lsg. von I mit  $Bi(OH)_3$  bei Dampftemp. versetzt u. die Lsg. dann mit  $CH_3OH$  u. Ae. gefällt. Der Nd. ist das Na-Salz von II, das durch Einw. von HCl in III übergeht, gelbes in Soda l. Pulver. — I wird in W. gel. u. eine Lsg. von  $Bi(NO_3)_3$  in wss. Glycerin zugesetzt; dann gibt man 2 n-NaOH zu u. fällt mit  $CH_3OH$  u. Ae. das Na-Salz von III. — Eine Lsg. von I in  $Na_2CO_3$ -Lsg. wird mit Na-bismutyltartratlsg. versetzt u. dann HCl zugegeben, bis keine Fällung mehr entsteht. Durch Waschen mit  $CH_3OH$  u. Ae. läßt sich das Prod. der Zus.  $Bi_3S_7C_{14}O_{14}H_{19} \cdot H_2O$  der vermutlichen Formel:



reinigen. — Die Prodd. bilden saure u. neutrale Salze. — Sie sollen zur Bekämpfung von Protozoenkrankheiten dienen. (D. R. P. 531 222 Kl. 12 o vom 6/6. 1930, ausg. 12/8. 1931.) ALTPETER.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, V. St. A., *Herstellung von Acetylphenylsalicylsäure*. 5,8 g 3-Phenyl-2-oxybenzol-1-carbonsäure u. 2,5 g Essigsäureanhydrid werden unter Zusatz von 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  15 Min. auf 100° erhitzt. Man kühlt ab, löst in  $CCl_4$ , filtriert u. läßt die 3-Phenyl-2-acetoxybenzol-1-carbonsäure, zweckmäßig durch Animpfen, auskristallisieren; Ausbeute 6 g. Das Prod. bildet farblose hexagonale Platten vom F. 131—131,5° (bei schnellem Erhitzen 135°), ll. in Aceton, l. in Bzl. oder A., wl. in  $CCl_4$  u. unl. in PAe. u. W. Es dient als *Antipyreticum*. (A. P. 1 812 856 vom 19/9. 1929, ausg. 7/7. 1931.) NOUVEL.

**Barnett Sure**, Fayetteville, V. St. A., *Gewinnung von wasserlöslichen Vitaminen*. Die Ausgangsstoffe werden extrahiert, die Extrakte mit Eg. u. Aceton behandelt, um inerte Stoffe niederzuschlagen u. nach Abdest. der Eg. die Rückstände mit dest. W. behandelt. — Z. B. extrahiert man Reisschalen mit 20 Liter 25%ig. A., der 0,5%  $CH_3COOH$  enthält, bei Zimmertemp. während 48 Stdn. Dann dekantiert man die Fl., extrahiert den Nd. nochmals mit A. 24 Stdn. u. vereinigt dann die Fl. Nach Abdest. des A. bei 50—60°, im Vakuum wird der in etwa 20% Ausbeute erhaltene dunkle Extrakt mit der 5fachen Menge Eg. verrührt, wasserfreies Aceton zugesetzt u. der Nd. mit Aceton gewaschen. Die Acetonlsgg. werden vereinigt u. die aus ihnen abgetrennten rohen Vitamine in dest. W. gel. Diese Lsg. wird im Vakuum zerstäubt,

wobei die Reste noch anhaftender  $\text{CH}_3\text{COOH}$  entfernt werden. Die so gereinigten zählf. Vitamine enthalten *Vitamine B u. G.* Sie können nach bekannten Methoden (Aktivkohle) weiter gereinigt werden. Als Ausgangsstoff kann man z. B. auch Weizenkeimlinge verwenden. (E. P. 354 421 vom 20/5. 1930, ausg. 3/9. 1931. Aust. P. 27 176/1930 vom 11/6. 1930, ausg. 28/5. 1931.) ALTPEETER.

**Eli Lilly & Co.**, übert. von: **Elmer H. Stuart**, Indianapolis, V. St. A., *Darstellung von Extrakten aus Augenlinsen.* Man verrührt z. B. Linsen von Schweineaugen mit A., läßt unter Kühlung über Nacht stehen, zerkleinert dann die Linsen im Fleischwolf u. läßt nochmals mit A. stehen. Dann wird nochmals, jedoch bei W.-Badtemp. extrahiert. Die Extrakte werden vermischt, filtriert u. im Vakuum bis zum beginnenden Schäumen eingeengt. Dann gibt man dest. W. zu u. engt nochmals ein. Die Fl. wird dann mit Gasolin zwecks Abtrennung von Fetten ausgeschüttelt u. im Vakuum eingeengt. Man kühlt auf 3°, läßt 24 Stdn. stehen u. filtriert. Die Lsg. wird dann in Ampullen gefüllt u. ist mehrere Monate haltbar. Das Prod. wird therapeut. verwendet. (A. P. 1 787 179 vom 11/10. 1926, ausg. 30/12. 1930.) ALTPEETER.

Paul Trendelenburg, Grundlagen der allgemeinen und speziellen Arzneiverordnung. 3. verb. Aufl. Berlin: F. C. W. Vogel 1931. (IV, 285 S.) gr. 8°. Lw. M. 17.50.

## G. Analyse. Laboratorium.

**E. Schiller**, *Neuer Sammelprobennehmer mit Analysenbürette für Flüssigkeiten.* Der App. (Hersteller GUSTAV MÜLLER, Ilmenau) besteht aus einem weiten Eintauchrohr, dessen unteres Ende mit Markeneinteilung versehen ist, in diesen Teil ist unten ein beiderseits offenes Röhrchen eingesetzt, aus dem die Fl.-Probe in das weitere Rohr überläuft. Das obere Ende des weiten Rohres ist durch Schliff u. Hähne mit einer Meßbürette verbunden, die nach Umkehrung des App. zur weiteren Unters. mit der Fl.-Probe gefüllt wird u. gegebenenfalls zur Entnahme verschiedener Proben ausgetauscht werden kann. (Chem.-Ztg. 55. 732. 23/9. 1931. Schweinfurt.) R. K. Mü.

**R. Stevens Gibbs**, *Eine automatische Pipette.* Ein 500 ccm-Kolben ist mit einem Gummistöpsel mit drei Bohrungen verschlossen. Durch den Stöpsel wird ein kurzes, ein langes, bis auf den Boden reichendes Rohr u. das Ende einer Pipette eingeführt, die so gebogen ist, daß die Spitze der Pipette bei normaler Lage nach unten zeigt. In den Kolben kommt die abzumessende Lsg. Wenn eine bestimmte Fl.-Menge abgemessen werden soll, wird das kurze Glasrohr mit dem Finger zugehalten u. die Flasche umgedreht; nachdem die Pipette vollgelaufen ist, wird die Flasche wieder in ihre n. Lage gebracht u. die Pipette auslaufen gelassen. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 16. Sept. 1931. Portsmouth, Va., U. S. Navy Yard.) JUZA.

**R. T. Cochran**, *Rasche und sichere Methode, um Flüssigkeiten mit unangenehmem Dampf zu pipettieren.* Man saugt die Fl. statt mit dem Mund mit einem beliebigen Vakuum in der Pipette hoch. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 15. Sept. 1931. Nashville, Tenn.) JUZA.

**Z. Klemensiewicz** und **Z. Wasowicz**, *Die Herstellung von empfindlichen Vakuumthermoelementen und Vakuumthermorelais durch kathodische Zerstäubung.* Vorläufige Mitt. über kathod. Aufstäubung metall. Leiter auf dünne isolierende Schichten (Glimmer). Als positives Glied diente *Te*, als negatives *Bi*; versuchsweise auch andere Zusammenstellungen. Die Charakteristiken der Elemente bw. Relais wurden aufgenommen, lassen sich jedoch untereinander schwer vergleichen. Große Empfindlichkeitsunterschiede. Um möglichst empfindliche Elemente zu bekommen, muß man sie aus einem größeren Vorrat aussuchen. (Ztschr. Physik 71. 817—20. 26/9. 1931. Lemberg, I. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule Lwów.) SKALIKS.

**W. H. Keesom** und **J. H. C. Lisman**, *Methoden und Apparate im Kälte Laboratorium.* XXIV. Ein Kryostat für Temperaturen zwischen 20,3 und 27,5° K. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 34. 602—04. 1931. Leiden, Physikal. Lab.) SKALIKS.

**D. H. Matheson**, *Vorrichtung zur Erzeugung eines konstanten Druckes für Autoklaven.* An dem Manometer eines Autoklaven wird für den Zeiger ein Anschlagkontakt angebracht, mit dessen Hilfe das Gasventil für den Bunsenbrenner, der das Ölbad des Autoklaven heizt, elektr. betätigt wird. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 21—22. Sept. 1931. Toronto, Canada.) JUZA.

**Norman L. Knight**, *Mikrokontrolle für Gasbrenner.* In die Gaszuleitung wird ein

Glashahn eingeschaltet, der eine bessere Regulierung ermöglicht als die Metallhähne (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 21. Sept. 1931. St. Louis, Mo.) JUZA.

**R. Hoovers**, *Ein kleiner Röhrenofen mit niedrigem Gasverbrauch für Laboratoriumszwecke*. Querschnitt u. Beschreibung eines Ofens für Temp. bis 1100°, erreicht in 10—15 Min., Gasverbrauch etwa 140 l/Stde. (Chem. Weekbl. 28. 460—61. 1/8. 1931. Den Haag.) GROSZFELD.

**R. Hoovers**, *Einfacher Muffelofen mit niedrigem Gasverbrauch*. (Vgl. vorst. Ref.) Querschnitt u. Beschreibung des mit Teclubrenner zu heizenden Ofens. (Chem. Weekbl. 28. 550—51. 26/9. 1931. Den Haag.) GROSZFELD.

**A. H. M. Andreasen**, *Untersuchungen über die Bestimmung der Größe von losen Körnern*. Die Korngröße  $K$  wird definiert als die Kantenlänge des Würfels, der dasselbe Volumen wie das Korn hat. Die durchschnittliche Korngröße einer Stofffraktion wird am genauesten durch Zählen der Körner einer bestimmten Stoffmenge in einer Zählkammer bestimmt. Beziehungen zwischen der mittleren Korngröße  $k_m$  u. der dieser Korngröße entsprechenden Maschenweite  $D_m$  eines quadrat. Siebes werden entwickelt. Das Verhältnis  $k_m/D_m$  liegt bei allen gewöhnlichen Mahlprodd. u. bei gleichmäßig gewebten Sieben innerhalb der Grenzen 0,8—0,9. Die Unterschiede zwischen berechneten u. gefundenen Werten für die mittlere Korngröße betragen nicht mehr als 3%. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 156—60. 1930. Kopenhagen.) TRÖMEL.

**L. T. Work**, *Gegenwärtiger Stand der Größenbestimmung kleiner Teilchen*. Für Teilchen, deren Größe sich durch Siebung nicht mehr erfassen läßt, ist die mkr. Ausmessung das grundlegende Verf. zur Best. der Korngrößenverteilung. Für diese Methode sind aber die Probenentnahme, die Herst. des Objektes u. das eigentliche Ausmessen sehr schwierig. Vergleichsvers. mit A.S.T.M.-Zinkstaub zeigten große Streuungen. Es gibt keine brauchbare Methode, um Oberfläche u. Form der gemessenen Teilchen mit dem gemessenen Durchmesser in Zusammenhang zu bringen. Schnellmethoden zum Vergleich einiger Kriterien der Korngröße, wie Absetzgeschwindigkeit, Trübungs-wert u. Oberflächenrk., wurden entwickelt. Die Brauchbarkeit zur direkten Korngrößenbest. ist noch nicht einwandfrei nachgewiesen. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 161—67. 1930. New York, Columbia Univ.) TRÖMEL.

**R. Grengg**, *Zusammenhänge zwischen Materialprüfung und Gebrauchseignung. Abhängigkeit der Meßergebnisse von der Probegröße, Probegestalt, Belastungsdauer, von Schwingungen usw.* Betrachtungen über die Fehlermöglichkeiten bei der Prüfung der Druckfestigkeit von natürlichen u. künstlichen Gesteinen. Es wird unterschieden zwischen einer wirklichen Festigkeit, die dem fehlerfreien, nicht von Trennungsflächen durchzogenen Gestein entspricht u. einer Stückfestigkeit, die hinter der wirklichen zurückbleibt. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 37—39. 1930. Wien, Techn. Hochsch.) TRÖMEL.

**P. Kapitza und W. L. Webster**, *Eine Methode zur Messung magnetischer Suszeptibilitäten*. Vff. beschreiben eine Methode, bei der der zu untersuchende Körper vollkommen unabhängig ist von dem Waagesystem, so daß man seine Suszeptibilität messen kann, während irgendwelche physikal. Einflüsse, wie Druck, elast. Beanspruchung, Temp., rotierende Bewegung u. andere auf ihn ausgeübt werden. Es wird die Magnetisierung des Körpers mit Hilfe der Kraft, mit der er auf einen Magnet wirkt, gemessen, während sonst die Kraft, die auf die zu prüfende Substanz ausgeübt wird, das Maß für die Magnetisierung ist. Vff. ermöglichen eine solche Anordnung, indem sie in das homogene Feld eines großen Magneten einen kleinen Fe-Stab bringen. Dieser verursacht die für die Messung erforderliche Inhomogenität des Feldes. In die Nähe des Fe-Stabes wird die zu untersuchende Substanz gebracht; die von ihr ausgehende Kraft bewirkt eine Lagenänderung des Fe-Stabes, der klein genug ist, um an einer empfindlichen Waage angebracht zu werden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 132. 442—59. Aug. 1931.) JUZA.

**C. Roy-Pochon**, *Die photoelektrische Zelle und ihre Anwendungen zur chemischen Analyse*. I. Die photoelektrische Zelle. (Vgl. C. 1931. II. 1514.) Kurze Beschreibung der Funktion der Photozelle. (Ann. Falsifications 24. 392—95. Aug.-Sept. 1931. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.) SKALIKS.

**R. Tarlet und A. Goin**, *Die photoelektrische Zelle und ihre Anwendungen zur chemischen Analyse*. II. Anwendungen der photoelektrischen Zelle zur chemischen Analyse. (I. vgl. vorst. Ref.) Ein einfacher colorimetr. App. wird kurz beschrieben u. seine Anwendung zur Best. kleiner Mengen von Elementen bzw. Verb. an einigen Beispielen

erläutert. (Ann. Falsifications 24. 395—400. Aug.-Sept. 1931. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.) SKALIKS.

**K. S. Gibson**, *Spektrophotometrie im Bureau of Standards*. Die im Bureau of Standards benutzten visuellen, photoelektr., thermoelektr. u. photograph. Methoden sind bereits früher anderwärts beschrieben. Im vorliegenden Aufsatz werden die Bedingungen besprochen, welche für Erlangung zu verlässiger Resultate beachtet werden müssen. Der Grad der Übereinstimmung der 4 Methoden wird untersucht. (Journ. opt. Soc. America 21. 564—87. Sept. 1931. Washington [D. C.], Bureau of Stand.) SKAL.

**Monroe Barnard** und **Paul Mc Michael**, *Einige vergleichende spektrophotometrische Messungen*. Das von der „American Photoelectric Corporation“ entwickelte photoelektr. A. P. C.-Spektrophotometer wird auf seine Eignung für Absorptions- u. Reflexionsmessungen untersucht. Zu diesem Zweck wird die spektrale Durchlässigkeit von Filtern gemessen, deren Absorptionskurve im Bureau of Standards bestimmt worden war. (Journ. opt. Soc. America 21. 588—604. Sept. 1931. New York [N. Y.], American Photoelectric Corp.) SKALIKS.

**K. Sandera**, *Die Anwendung der photoelektrischen Colorimetrie und Photometrie in der chemischen Praxis*. Beschreibung eines Photometers mit Alkaliphotozelle. Der Photostrom wird durch eine Röhre verstärkt. (Erste Mitt. Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 225—27. 1930. Prag, Forsch.-Anst. f. Zuckerind.) TRÖMEL.

**Shigeo Suzuki**, *Die Methode zur heterochromen Photometrie der Emission eines schwarzen Körpers nach Pirani-Dziobek*. Vf. beschreibt die prakt. Anwendung der Methode zur heterochromen Photometrie von PIRANI-DZIOBEK. Anschließend wird ein Verf. angegeben, um den Transparenzfaktor des zur Ausübung nötigen Blaufilters zu bestimmen. (Res. electrotechn. Lab., Tokyo 1930. Nr. 276. 1—16. Febr.) FRIESER.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**J. W. T. Spinks**, *Die Analyse von Chlormonoxyd-Chlormischungen*. Bei der Einw. von  $\text{Cl}_2\text{O}$  auf KJ-Lsgg. entsteht neben J auch  $\text{OH}^{\cdot}$ . Zum Nachweis von  $\text{Cl}_2\text{O}$  neben  $\text{Cl}_2$  wird das Gasgemisch in eine KJ-Lsg. geleitet, der eine bekannte Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt ist, dann wird das ausgeschiedene J mit Thiosulfat bestimmt. Durch Zurücktitrieren der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man den  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Geh. der Mischung. Während andere Autoren die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Base zurücktitrieren, setzt Vf. einen Überschuß von  $\text{KJO}_3$  zu u. titriert das ausgeschiedene J. Die Übereinstimmung mit der acidimetr. Best. ist gut. Die Methode kann auch für die Best. von  $\text{ClO}_2$  neben  $\text{Cl}_2$  verwendet werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3015—16. Aug. 1931. Saskatoon, Saskatchewan, Canada, Dep. of Chem. Univ.) JUZA.

**H. D. Chapman**, *Über die Verwendung von gefärbten Standardgläsern bei der colorimetrischen Bestimmung des Phosphors nach Denigès*. Da die blaue Farbe rasch verblaßt, schlägt Vf. die Verwendung von 10 gefärbten Standardgläsern vor, die in einem Rahmen befestigt sind u. im HELIGE-Komparator montiert sind. Es wird eine Vorschrift zum Gebrauch der  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. gegeben u. zur Eliminierung der durch Temp. verursachten Fehler, des weiteren zur Verwendung von beständigen Standardlsgg. Auf diese Weise können die Bestst. stark beschleunigt werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 282—84. 15/7. 1931. Riverside, Univ. California.) L. WOLF.

**H. Th. Bucherer** und **F. W. Meier**, *Über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Filtrationsmethode*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1931. I. 3028.) Vf. versucht die Filtrationsmethode zur Best. der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  heranzuziehen. Die Fällung als  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  mit Bleiacetat u. die Fällung als Molybdat liefern keine brauchbaren Werte. Gute Ergebnisse liefert das Oxin-Molybdat-Verf. Die Empfindlichkeit beträgt bei der Fällung als Phosphormolybdänsäure-8-oxychinolin in der Kälte 1:7 000 000, in der Wärme 1:10—15 Millionen. Zur Best. wird benötigt a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg. mit bekanntem Geh., b) Oxinlsg. u. c) 10% Ammonmolybdatlsg. Mit der Lsg. a) wird der Geh. der Lsg. b) an Oxin bestimmt, wenn das gesamte Oxin gebunden ist, so bleibt beim Zufügen die Probe klar. Zur Analyse versetzt man laut Vorschrift mit Oxinlsg. u. titriert mit Lsg. a) zurück. 1 mg  $\text{H}_3\text{PO}_4$  läßt sich so mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,09$  mg bestimmen.  $\text{SiO}_2$ , Ca, Al, Fe, Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, As u. Alkalichloride stören die Best. nicht,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  stören. Bis 140 mg Citronensäure- $\text{NH}_4$ -Citratgemisch stört nicht, mehr stört. Genaue Vorschriften, auch zur Unters. von 1.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Düngemitteln im Original. (Ztschr. analyt. Chem. 85. 331—44. 1931. München, Techn. Hochsch., Chem. Techn. Lab.) L. WOLF.

**C. J. Schollenberger**, *Bestimmung von Kohlensäure*. Vf. beschreibt eine Apparatur



für die Best. von  $\text{CO}_2$ , die aus zwei Kolben besteht; in dem einen wird die Probe mit einer geeigneten Säure zers., in dem anderen ist eine  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. Ein vertikal gestellter LIEBIG-KÜHLER verbindet die beiden Kolben miteinander. Die  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Bestst. werden durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$  unter Verwendung von Thymolphthalein durchgeführt. Vor der Zugabe der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. wird die Apparatur evakuiert. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 10—14. Sept. 1931. Wooster, Ohio, Agricultural Experiment Station.) JUZA.

**W. F. Pond**, *Die Bestimmung von Silicium in Kupfer-Siliciumlegierungen*. Die Probe wird in verdünnter  $\text{HNO}_3$  1:1 in der Kälte gel., dann in der Hitze konz.  $\text{HCl}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt. Es wird zur Trockne eingedampft, eine halbe Stunde  $\text{SiO}_2$  abgeschieden u. dann mit W. u.  $\text{HNO}_3$  aufgenommen u. die  $\text{SiO}_2$  abfiltriert. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 7—8. Sept. 1931. West Norfolk, Va., Virginia, Smelting Co.) JUZA.

**C. F. Miller**, *Bestimmung von kleinen Mengen Kaliums*. (Vgl. C. 1903. II. 1473.) Die vom Vf. beschriebene Methode zur Best. kleiner Mengen K beruht auf dem Auftreten einer roten Färbung, wenn KJ zu einer verd.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg., die einen Tropfen konz.  $\text{HCl}$  enthält, zugegeben wird. Die Probe, die nicht mehr als 0,016 mg K enthalten soll, wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer Porzellanschale eingedampft u. der Rückstand in der Schale calciniert. Dann wird ein Tropfen konz.  $\text{HCl}$  u. ein Überschuß von  $\text{PtCl}_4$  zugesetzt, eingedampft, filtriert u. mit 90%ig. A. gewaschen. Der Nd. wird in wenig h. W. gel. u. dann  $\text{HCl}$  u. KJ zugegeben. Diese Lsg. läßt man 4 Stdn. stehen u. vergleicht ihre Farbe mit einer Lsg. von bekanntem K-Geh. Die Best. ist auf 5% genau. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 8—10. Sept. 1931. Philadelphia, Pa.) JUZA.

**J. T. Dobbins** und **R. M. Byrd**, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Natrium*. Das zu bestimmende Na wird als Na-Zn-Uranylacetat gefällt u. der U-Geh. des Nd. titrimetr. mit  $\text{NaOH}$  bestimmt. Die Lsg. wird nach der Fällung des Tripelsalzes längere Zeit bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Dann wird filtriert, der Nd. mit A., der mit dem Tripelsalz gesättigt ist, gewaschen u. dann in W. gel. Diese Lsg. wird mit  $\text{NaOH}$  u. Phenolphthalein titriert, bis die rote Farbe beim Kochen der Lsg. nicht mehr verschwindet. Für jedes Molekül des Tripelsalzes werden überraschenderweise 10 OH-Äquivalente statt 11 verbraucht. Vf. bestimmen das Milliäquivalentgewicht von  $\text{NaCl}$  nach dieser Methode u. stellen dann unter Verwendung dieses Wertes  $\text{NaOH}$ -Lsgg. gegen  $\text{NaCl}$  ein. Der auf diesem Weg für  $\text{NaOH}$  gewonnene Faktor ist nahezu ident. mit dem durch acidimetr. Titration gewonnenen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3288 bis 3291. Sept. 1931. Chapel Hill, North Carolina, Univ.) JUZA.

**W. K. Fedorenko**, *Gleichzeitige gravimetrische Bestimmung von Kalium, Natrium und Magnesium*. Um das K, Na u. Mg von den übrigen Kationen abzutrennen, wird die Einwaage, gegebenenfalls nach Ausglühen zwecks Entfernung von Ammonsalzen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) in der Wärme digeriert u. mit 4%ig.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (5 ccm pro 0,1 g Substanz) 15 Min. gekocht; dann wird noch in der Siedehitze  $\text{CO}_2$  in die Lsg. eingeleitet. Der Nd. wird abfiltriert, die Lsg. enthält nur noch  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , etwas  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{KHCO}_3$  u. das  $\text{MgCO}_3$  neben gewissen Mengen  $\text{BaCO}_3$ . Die Lsg. wird unter ständiger Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (auf Rot gegen Methylorange) eingedampft, schwach verd., erwärmt u. filtriert. Das Filtrat wird in einer gewaschenen Pt-Schale oder im Becherglas verdampft, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet u. gewogen. Der Rückstand wird zu 300 ccm gel. In 100 ccm Filtrat bestimmt man die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in weiteren 10 ccm das Mg. Berechnung siehe im Original. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 6. Wiss. Teil. 105—116. 1931.) SCHÖNFELD.

**V. Tafel** und **G. Sille**, *Die analytische Bestimmung des Zinks als Oxyd, Silicat, Ferrit, Sulfat und Sulfid*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 320.) Das Vork. von Zn als Aluminat konnte in der I. Mitt. (I. c.) nicht berücksichtigt werden. Inzwischen wurde festgestellt, daß Aluminatbildung unter den hier in Betracht kommenden Verhältnissen nur in recht untergeordnetem Maße stattfindet, so daß man, zumal in Ggw. von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , diese Zn-Verb. ohne großen Fehler vernachlässigen kann. — Die in der Literatur häufig angeführte Oxalatmethode nach NISSENSON (Labor.-Buch f. den Metallhüttenchemiker [1921]. 69) zur Best. des als Ferrit vorliegenden Zn wurde einer Nachprüfung unterzogen. Wenn es sich um reines Zn-Ferrit handelt u. mit h. Rührlauge gearbeitet wird, gibt das Verf. zufriedenstellende Werte. Dagegen kann es nicht zur Trennung von  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{ZnS}$  dienen. — Die bei gewaschenen u. vor allem ungewaschenen Räumaschen bei Anwendung des von den Vf. ausgearbeiteten Verf. auftretenden Schwierigkeiten werden besprochen, u. es wird für die Best. des Zn im Zn-Ferrit ein abgeändertes

Verf. angegeben. Analysenbeispiele. (Ztschr. angew. Chem. 44. 792—93. 26/9. 1931. Breslau, Metallhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) SKALIS.

**Frederick G. Germuth**, *Abgeänderte gravimetrische Bestimmung von Mangan*. Vf. gibt an, daß die Verb.  $MnO \cdot (OH)_2$  leichter quantitativ erhalten wird, wenn rauchende  $H_2SO_4$  mit  $K_2S_2O_8$  zur Fällung verwandt wird. Der Nd. flockt besser aus u. seine besseren physikal. Eig. erlauben raschere Filtration. Glühen des Nd. bei  $1000^\circ$  ist ausreichend zur vollständigen Umwandlung in  $Mn_2O_4$ . (Chemist-Analyst 20. 11. Mai 1931.) ASCHERMANN.

**C. F. Miller**, *Bestimmung von Mangan mit Kaliumperjodat*. (Vgl. C. 1918. I. 476.) Vf. verwendet  $KJO_4$  als Oxydationsmittel bei der colorimetr. Best. des Mn als  $KMnO_4$ . Die Probe wird zunächst in einer Mischung von 15 Teilen  $H_2SO_4$ , 20 Teilen  $HNO_3$  u. 10 Teilen  $H_3PO_4$  gel. u. die kochende Lsg. mit  $KJO_4$  oxydiert. Es wird bei dieser Arbeitsweise eine störende Trübung der Lsg. vermieden. Wenn in einer Probe viel Fe vorhanden ist, muß zum Lösen mehr  $H_3PO_4$  genommen werden. Die Methode ist auf 5% genau. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 8. Sept. 1931. Philadelphia, Pa.) JUZA.

**P. Nuka**, *Zur Fällung des Mangans als  $Mn \cdot NH_4PO_4 \cdot H_2O$* . Die zur Nachprüfung älterer Fällungsangaben angestellten Vers. des Vf. ergaben folgendes: Die öfters zum Waschen des Nd. verwandte gesätt. Lsg. von  $MnNH_4PO_4$  enthält im wesentlichen  $(NH_4)_2HPO_4$ , so daß eine 1%ig. h. Lsg. des letzteren (sie löst am wenigsten Mn aus dem Nd.) vorteilhafter anzuwenden ist. Reste des  $(NH_4)_2HPO_4$  werden am besten durch 60%ig. A. verdrängt. Bessere u. konstantere Werte, auch in Ggw. von NaCl, erhält man mit denjenigen Methoden, bei welchen der  $MnNH_4PO_4$ -Nd. allmählich u. gleich zu Beginn in kristallin. Form gefällt wird. Alle Fällungen in der Kälte liefern zu hohe Werte, besonders in Ggw. von NaCl. Dieses wird einerseits vom Nd. adsorbiert, andererseits verzögert es — in größeren Konz. — die Umwandlung  $Mn_3(PO_4)_2 \rightarrow MnNH_4PO_4$ , so daß zuweilen zu niedrige Resultate erhalten werden. Acetationen stören nicht. In Ggw. von  $SO_4^{2-}$  sind die Werte immer unsicher. (Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis] Chem. Serie 2. 1—23. 1931.) BERSIN.

**E. W. Alexejewski**, *Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Luft*. (Vgl. MOLDAWSKI, C. 1931. I. 1644.) Die Kondensation der Hg-Dämpfe wird dadurch erreicht, daß man die zu untersuchende Luft beim Durchleiten durch den App. (60 l/Stde.) mittels fl. Luft abkühlt. Nach Erwärmen des DEWAR-Gefäßes auf Zimmertemp. wird es 2—3-mal mit je 5—7 ccm frisch hergestellten Chlorwassers ausgespült; zwecks Befreiung vom überschüssigen Cl wird in das W.  $CO_2$  eingeleitet u. hierauf wird das Hg auf einem Cu-Draht niedergeschlagen, das Hg in einer Glascapillare dest., mit  $Cl_2$ -Gas chloriert, das überschüssige  $Cl_2$  durch Luft ausgetrieben, das  $HgCl_2$  in W. gel. u. mittels Diphenylcarbazon mikrocolorimetriert. Eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen bei Ausführung der Analyse ist im Original beschrieben. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 411—14. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**M. Foerster**, *Die quantitative Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Arsen nebeneinander und bei Gegenwart von Eisensalzen*. Die Lsg., die die erwähnten Metalle gel. enthält, wird mit NaCl u. HCl versetzt u. aus dieser Lsg. durch Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhypophosphitlsg. das Hg als Kalomel ausgefällt. Dieses wird gewogen u. außerdem das Hg in  $Hg_2Cl_2$  nach argentometr. bestimmt. Die durch die Titration ermittelten Hg-Werte liegen stets etwas höher u. sind genauer als die durch die Wägung des  $Hg_2Cl_2$  erhaltenen. Die Schwierigkeit der Best. liegt darin, gerade soviel Natriumhypophosphitlsg. zuzugeben, wie zur Red. des  $HgCl_2$  zu  $Hg_2Cl_2$  nötig ist, ohne daß die Red. bis zum Hg fortschreitet. Cu u. As werden im Filtrat des  $Hg_2Cl_2$ -Nd. bestimmt. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 13. 225—28. 15/8. 1931.) DÜSING.

### Organische Substanzen.

**Firmin Govaert**, *Beitrag der mikrochemischen Bestimmung des Stickstoffs nach Pregl (Mikro-Dumas)*. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 13. 229—32. Mikrochemie 9. 338—44. 15/8. 1931. Gand, Univ. — C. 1931. II. 94.) DÜSING.

**Vincent A. Toscani**, *Bemerkung zur Kjeldahlbestimmung*. Die Zus. einer Mischung zu der KJELDAHL-Best. wird zu 425 ccm konz.  $H_2SO_4$ , 325 ccm 85%ig.  $H_3PO_4$  u. 250 ccm 3%ig.  $CuSO_4$  angegeben. Es wird eine einfache Anordnung in der Art der üblichen Büretten, bei denen man die Fl. aus einer Vorratsflasche mit einer Wasserstrahlpumpe in die Bürette hochsaugt, beschrieben, mit der die gewünschte Reagensmenge rasch abgemessen werden kann. Die Wasserstrahlpumpe wird nicht an- u.

abgeschlossen, sondern ständig an der Leitung gelassen u. ein kleines Loch in der Leitung nach Bedarf mit dem Finger geschlossen u. wieder geöffnet. Eine analoge Anordnung wird für das Abmessen der alkal. Lsg. beschrieben. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 18—20. Sept. 1931. New York City.)

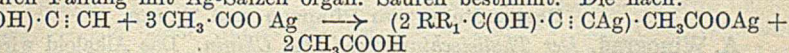
JUZA.

**E. Czakó**, *Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Acetylen*. Anknüpfend an die gleichnamige Arbeit von PIETSCH u. KOTOWSKI (vgl. C. 1931. II. 2361) weist Vf. darauf hin, daß er schon früher (Dissertation, Karlsruhe 1913) Empfindlichkeitsstudien am  $C_2H_2$ -Nachweis mit ILOSVAYScher Lsg. angestellt hat, wobei festgestellt wurde, daß die Empfindlichkeitsgrenze unterhalb 0,00025 Vol.-% liegt, also in derselben Größenordnung, die nach ihm PIETSCH u. KOTOWSKI angegeben haben. — Schlußbemerkung von Pietsch u. Kotowski. (Ztschr. angew. Chem. 44. 388. 23/5. 1931. Frankfurt a. M.)

DÜSING.

**A. A. Wassiljew**, *Gewichtsanalytische Bestimmung von Acetylen in Calciumcarbid*. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 399—401. 1931. — C. 1931. II. 1723.) SCHÖNFELD.

**W. Krestinski** und **Maria Kelbowskaja**, *Über quantitative Bestimmung einiger Acetylenalkohole und über die Zusammensetzung ihrer Silberverbindungen*. In Analogie zur Best. der Acetylen-KW-stoffe nach CHEVASTELON (Compt. rend. Acad. Sciences 124. 1367. 125. 245. [1897]) wurden einige Acetylenalkohole vom Typus  $RR_1 \cdot C(OH) \cdot C : CH$  durch Fällung mit Ag-Salzen organ. Säuren bestimmt. Die nach:



freiwerdende Säure konnte in einigen Fällen —  $(C_2H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C : CH$ ,  $(C_2H_5)(CH_3) \cdot C(OH) \cdot C : CH$  u.  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C : CH$  — titriert werden. Für Alkohole von einfacherer Zus. —  $C_2H_5O$  u.  $C_2H_6O$  — ist diese Methode nicht anwendbar. Deren Ag-Verbb. von der Formel  $RR_1 \cdot C(OH) \cdot C : CAg$ ,  $(CH_3)_2CH \cdot COOAg$  wurden durch Fällen mit Ag-isobutytrat dargestellt. — Ag-Verb.: des Diäthylacetylenylcarbinols,  $C_{16}H_{25}O_4Ag_3$ ; des Methyläthylacetylenylcarbinols,  $C_{14}H_{21}O_4Ag_3$ ; des Isopropylacetylenylcarbinols,  $C_{14}H_{21}O_4Ag_3$ ; des Dimethylacetylenylcarbinols,  $C_8H_{14}O_3Ag_2$ ; des Methylacetylenylcarbinols,  $C_8H_{12}O_3Ag_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2371—75. 14/10. 1931.) BERSIN.

**Carl Neuberg** und **Maria Kobel**, *Kleinere Mitteilungen verschiedenen Inhalts*. I. Fehlerquellen bei Zuckerbestimmungen, die auf der Reduktion von Cuprisalzlösungen beruhen. II. Über fehlerhafte Anwendung der Hagedorn-Jensenmethode zur Zuckerbestimmung. III. Fehlerquellen bei Verwendung von Jodessigsäure als gärunghemmendes Agens. IV. Über die Beständigkeit der Glykolase. V. Über die Wirksamkeit einer 19 Jahre aufbewahrten Invertaselsung. 1. Beim Kochen einer genügend Trichloracetat (I) enthaltenden Lsg. eines reduzierenden Zuckers mit FEHLINGScher Mischung wird kein  $Cu_2O$  gebildet. Dabei beeinflusst die Alkalimenge u. die Natur des Zuckers die quantitativen Beziehungen. Näheres im Original, Tabelle 1. Der Rk.-Mechanismus ist folgender: I oxydiert in alkal. Lsg.  $Cu^{II}$  zu  $Cu^{I}$ . Erhitzt man  $Cu_2O$  mit einer alkal. Lsg. von I unter Luftabschluß, so wird schwarzes  $CuO$  gebildet, ist Seignettesalz zugegen, so geht das Oxydul in Cuprisalz über, u. die Fl. wird blau. In der Kälte erfolgt ebenfalls Lsg., aber die Fl. enthält dann neben  $Cu^{II}$ -Salz auch  $Cu^{I}$ -Verbb. u. die in der Hitze stattfindende Bldg. von  $CO_2$  sowie CO ist nicht zu beobachten. Die Rk. ist nicht von der Verwendung alkal. Tartratslgg. abhängig; jeder andere mit  $Cu^{II}$  einen Komplex bildende Stoff anorgan. oder organ. Natur verhält sich ebenso. Bei dem System Alanin- $Cu_2O$ -I geht schon in der Kälte bei den im Original angegebenen Mengenverhältnissen alles  $Cu_2O$  als  $Cu^{II}$ -Verb. in Lsg. Aus der Menge der abgespaltenen Cl-Ionen wird geschlossen, daß dabei sowohl Cl-Substitution als auch Cl-Abgabe in Betracht zu ziehen ist (Verseifung von I durch Alanin findet nicht statt). In alkal. Cu-Lsgg., die mit Glycerin, Mannit, Kaliumlactat, Pyrophosphat oder  $K_2CO_3 \cdot KHCO_3$  bereitet sind, erzeugen reduzierende Zucker bei Ggw. von I kein  $Cu_2O$ . Die Red. einer ammoniakal. Cu-Lsg. (PAVY-KUMAGAWA-SUTO-KINOSHITA) wird durch I stark gehemmt, die TROMMERSche Probe vereitelt. Trichloressigsäure eignet sich also nicht als Entweißungsmittel für Fll., in denen Zucker oder deren Derivv. nach einer der Cu-Methoden bestimmt werden sollen. — 2. Die von HAGEDORN-JENSEN angegebene Entweißungsmethode mit Zinkhydroxyd ist nicht brauchbar zur Entweißung von Hexosediphosphat enthaltenden Lsgg., da letzteres dabei je nach den vorhandenen Mengen ganz oder teilweise als Zn-Salz in den Nd. übergeht. — 3. Digeriert man Jodessigsäures Na (II) mit gestandenem Hefemacerationssaft, mit Anilin, Arginincarbonat oder Alaninnatrium vor Zugabe zum Gärgemisch bei 20 bzw. 37°, so wird je nach

dem Mengenverhältnis u. der Einw.-Dauer die gärungshemmende Wrkg. von II teilweise oder vollständig aufgehoben. Dabei findet auch eine Ionisierung von J statt. Im Falle des Arginincarbonats u. Alaninatriums ist der Effekt nicht auf bloße Alkaliwrkg. zurückzuführen. Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß die Aminokörper mit Jodessigsäure in ähnlicher Weise reagieren, wie Monochloressigsäure mit Anilin (Anilidoessigsäure) oder daß durch Anlagerung von Jodessigsäure an Aminogruppen Verbb. vom Typus der Ammoniumbasen entstehen. — 4. Die Üters. 37 verschiedener, zum Teil bis 20 Jahre alter Hefenpräparate ergab, daß überall noch *Glykolase* vorhanden war. Geprüft wurden ober- u. untergärrige Trockenhefen, A.-Ä.-Dauerhefen, Aceton-Trockenzubereitungen von Hefen, sowie nach dem Krauseverf. in Pulverform übergeführter Hefemacerationssaft. Unterschiede bestehen nur in quantitativer Hinsicht. Bei mehreren der älteren Hefen gelang keine Komplettierung des enzymat. Gesamtsystems durch Zugabe von Cozymase, so daß also die Beständigkeit der Gesamtapozymase geringer ist als die der darin enthaltenen Glykolase. — Das Vermögen, bei geeigneter Versuchsanordnung Brenztraubensäure anzuhäufen, wurde nur bei Hefen-Trockenpräparaten mit nicht über 3-jähriger Lagerzeit konstatiert. — 5. Eine 19 Jahre gestandene *Invertaselsg.* zeigte noch keine Verminderung ihrer Wrkg. (Biochem. Ztschr. 238. 226—52. 1/8. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.)

KOBEL.

### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**A. Winograd**, *Der Thalleiochinnachweis für Chinin*. Das Alkaloid wird in Chlf. (1:50000) gel. Zu 0,5 ccm der Chlf.-Lsg. werden 2 ccm Bromwasser u. 1 ccm verd.  $\text{NH}_3$  gegeben. Anwesenheit von Chinin wird durch intensive smaragdgrüne Färbung angezeigt. 0,1 mg Chinin in 0,5 ccm Lsg. sind leicht nachweisbar. (Chemist-Analyst 20. 7. Mai 1931.)

ASCHERMANN.

**F. Grendel**, *Die Ausbreitungsmethode zur Wertbestimmung von Trypsin- und Pepsinpräparaten*. Bei vergleichendem Vers. nach dem Ausbreitverf. (vgl. GORTER u. GREDEL, C. 1929. I. 681) u. der nephelometr. Eiweißbest. mit Sulfosalicylsäure zeigte sich, daß die Fällbarkeit durch letztere viel rascher aufhört, als der Molekülabbau nach dem Arbeitsverf. angezeigt wird. Darst. in Kurvenzeichnungen im Original. Weitere Kurven über den Einfluß des Alters einer Trypsinlg. auf die Caseinspaltung, Spaltung von Casein durch Pepsin, Vergleich verschiedener Trypsinpräparate, Spaltung von Milcheiweiß durch Trypsin bei künstlich vorverdauter Milch. (Pharmac. Weekbl. 68. 387—95. 2/5. 1931. Leiden, Lab. v. Kindergeneeskunde.)

GROSZFIELD.

**C. G. van Arkel**, *Die Untersuchung von Pepsin nach der Pharmakopöe*. (Vgl. C. 1929. II. 3042). Bemerkungen zu GREDEL (vgl. vorst. Ref.), dessen Ergebnisse an Casein nicht auf Serum oder geronnenes Eiweiß übertragbar sind. Mit Sulfosalicylsäure tritt auch nach wiederholter Einw. von Pepsin auf Eialbumin noch Trübung auf. Am einfachsten ist die Spaltung gravimetr. an geronnenem Eiweiß zu verfolgen. Angabe einer Arbeitsvorschrift. (Pharmac. Weekbl. 68. 657—60. 11/7. 1931. Amsterdam, Univ.)

GROSZFIELD.

**F. Grendel**, *Die Ausbreitung einiger Saponine*. (Vgl. vorst. Reff.) Nach den Verss. mit Digitonin, Achras-Saponin, Parillin u. Handels-Saponin auf W. u. 0,1-n. HCl (Kurven im Original) breiten sich die Saponine zu einer monomolekularen Schicht aus. Zum Vergleich berechnete Oberflächen für 1 Mol. auf W. u. Nulldruck für Parigenin 35, Achras- u. Mimops-Sapogenin  $48-49 \cdot 10^{-16}$  qcm, bzw. Dicke der Häutchen  $19,1$  u.  $16,1 \cdot 10^{-8}$  cm. Weiter berechnete Dicken für Parillin 12,8, Handelssaponin  $25,5 \cdot 10^{-8}$  (bei Annahme von  $D = 1,00$ ). Saponin weiß „British Drug Houses“ u. Saponin gereinigt von KAHLBAUM gaben für W. u. Stärke stark verschiedene Ausbreitungen. (Pharmac. Weekbl. 68. 610—15. 27/6. 1931. Leiden, Lab. v. Kindergeneeskunde.)

GD.

**Edward S. West**, *Ein verbesserter Milchsäureapparat*. Beschreibung eines App. für die Ausführung der Methoden von FRIEDEMANN (vgl. C. 1930. I. 266). (Journ. biol. Chemistry 92. 483—85. Aug. 1931. Washington Univ. School of Medicine, St. Louis.)

BERGMANN.

**A. Arcand**, *Bestimmung der Eiweißstoffe des Bluteserums nach der Acetonmethode von Piettre und Vila*. Vergleich der Resultate mit denen der Salzmethode. Die Trennung von Globulin, Myxoprotein u. Serin im Bluteserum nach der Acetonmethode von PIETTRE u. VILA (vgl. C. 1926. I. 1828 u. früher) wird genau beschrieben. Einzelheiten im Original. Vergleiche mit der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Methode nach HOWE (Journ. biol. Chemistry 49 [1921]. 93. 109) ergaben, daß der Gesamteiweißgehalt nach beiden Methoden gleich

gefunden wird. In n. Serum von Pferd u. Rind ist auch das Verhältnis Globulin: Serum gleich, das Myxoprotein verteilt sich anscheinend bei dem Verf. von HOWE auf diese beiden Komponenten. Bei patholog. menschlichem Serum ist jedoch der genannte Quotient nur vergleichbar, wenn man das gesamte Myxoprotein dem Globulin zuordnet. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 13. 518—28. 16/5. 1931. Paris, Faculté de Pharm.)

HERTER.

**M. Lafargue**, *Mikrobestimmung der organischen Säuren im Urin durch Ätherextraktion*. Ä.-Extraktion von 2 ccm mit  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  gesätt. u. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuertem Urin in einem einfachen, leicht herstellbaren App.; acidimetr. Titration der extrahierten organ. Säuren. Dauer der Best. 1,5 Stde. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 703—09. 1931. Bordeaux, Lab. de Chim. biol. et méd. de la Fac. de Méd. et de Pharmacie.)

PANTKE.

**Alexander O. Gettler** und **A. Walter Freireich**, *Bestimmung der alkoholischen Vergiftung durch Untersuchung der Cerebrospinalflüssigkeit beim lebenden Patienten*. (Vgl. C. 1927. II. 2327.) Zur Best. des A. in Blut u. Cerebrospinalfl. werden 10 ccm Fl. einer W.-Dampfdest. unterworfen, bis 100 ccm übergegangen sind. Diese werden mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. erhitzt u. langsam die entstandene  $\text{CH}_3\text{COOH}$  abdest. u. in einem aliquoten Teil titriert (Probe auf evtl. mit übergegangene  $\text{SO}_3$ !). Wie Kontrollen mit zugesetztem A. ergaben, werden durchschnittlich 85% des A. wiedergefunden. Die bei der Titration erhaltenen Werte werden mit dem empir. erhaltenen Faktor 100/85 multipliziert. — Ein kleiner Blindwert, den sowohl Blut wie auch Cerebrospinalfl. geben (vermutlich nicht aus einem n. A.-Geh. stammend), ist abzuziehen. — Der A.-Geh. der Cerebrospinalfl. ist stets etwas höher als der des Hirns. Es besteht eine feste Beziehung zwischen diesen; dagegen nicht zwischen dem des Blutes u. des Hirns. — Der A.-Geh. der Cerebrospinalfl. wird als Maß für die Schwere der Vergiftung genommen. Alle Fälle mit mehr als 0,265% oder mehr A. waren vergiftet. (Journ. biol. Chemistry 92. 199—209. Juli 1931. New York, Univ.)

REUTER.

**R. W. Blair**, *Essigsäurevergiftung*. Beschreibung zweier Fälle von  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ -Vergiftung. Bei der chem. Unters. wurden die Leichteile mit W.-Dampf dest., in einem Teil des Destillates  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  (als Äthylester) nachgewiesen, deren Menge durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$  in einem aliquoten Teil des Destillates zu 5,6 g bestimmt wurde. (Analyst 56. 596—97. Sept. 1931. Inst. for Med. Res., Kuala Lumpur, Federated Malay States.)

PANTKE.

**Albert Dargatz**, Hamburg, *Zweiteiliger elektrischer Verbrennungsöfen für Elementaranalysen*, dad. gek., daß die beiden Teile desselben an ihren aneinanderstoßenden Stirnflächen treppenförmig gestaltet sind. — Zur Beobachtung der im Verbrennungsschiffchen liegenden Substanz während des Verbrennungsvorganges kann man den beweglichen Teil des Ofens seitlich wegschieben, ohne den Ofendeckel abheben zu müssen, was eine Unterbrechung der Beheizung bedeuten würde. Durch die vorgeschlagene Ausbildg. der Stirnflächen der beiden Ofenteile wird die Beheizung an den Stirnflächen auch während des Auseinanderschiebens der Ofenteile nicht gestört. (D. R. P. 533 525 Kl. 421 vom 28/11. 1928, ausg. 15/9. 1931.)

GEISZLER.

**W. & T. Avery Ltd.**, Birmingham, England, *Vorrichtung zum Bestimmen des spezifischen Gewichtes fester Stoffe* durch Ermittlung des Gewichts in W. u. in Luft mittels einer Waage, dad. gek., daß auf einem schräg zur Ausschlags- bzw. Anzeigelinie des Wägewiderstandes, z. B. der Feder einer Federwaage angeordneten Meßstab eine beliebig wählbare Einheitslänge vorgesehen ist, auf die das Gewicht der verdrängten W.-Menge stets bezogen wird, indem man ihren Anfangspunkt mit der Gewicht-in-Luft-Anzeige der Waage zur Deckung bringt, während sie in ihrem Endpunkt von einer durch die Gewicht-in-Wasser-Anzeige verlaufenden Meßleiste geschnitten wird, zu der parallel eine zweite Meßleiste geführt ist, die durch den Nullpunkt der Waage geht u. von dem im Maßstabe der Einheitslänge unterteilten Meßstab eine das spez. Gew. unmittelbar darstellende Strecke abschneidet. (D. R. P. 533 520 Kl. 421 vom 22/10. 1929, ausg. 18/9. 1931.)

GEISZLER.

**Franz Schmidt & Haensch**, Berlin, *Monochromator für Polarimeter*, dad. gek., daß zwischen der Beleuchtungslinse des Polarimeters u. den Polarisatorprismen ein Dispersionsprisma von so großer Farbenzerstreuung eingeschaltet ist, daß unter Zugrundelegung bestimmter Polarimeterkonstanten u. bei Benutzung von Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum die gesamte Analysatorblende nur von dem ausgewählten Licht ausgefüllt wird u. daß auf diese Weise die Eintrittspupille (Blende)

u. die Austrittspupille (Analysatorblende) des Polarimeters gleichzeitig als Ein- u. Austrittspupillen des Monochromators dienen. (D. R. P. 532 818 Kl. 42h vom 1/8. 1930, ausg. 8/9. 1931.) GEISZLER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Ultrarotstrahler zur Bestimmung der Zusammensetzung von Gasen auf Grund ihres Absorptionsvermögens für ultrarote Strahlung*, bestehend aus einem in einem hochevakuierten Kolben aus geeignetem Material geradlinig angeordneten, elektr. geheizten Kohleband oder -faden, dad. gek., daß der Kolben in der Weise doppelwandig ausgebildet ist, daß zwei in Richtung des Strahlers übereinanderliegende ringförmige Kammern gebildet werden, von denen in an sich bekannter Weise die eine den zu bestimmenden Bestandteil des Gasmisches u. die andere ein Vergleichsgas enthält. — Durch die vorgeschlagene Anordnung der Gaskammern wird die Strahlung bestmöglich ausgenutzt, so daß nur mit einer verhältnismäßig geringen Intensität der Strahlungsquelle gearbeitet zu werden braucht. (D. R. P. 533 522 Kl. 42 l vom 6/6. 1928, ausg. 15/9. 1931.) GEISZ.

[russ.] **W. G. Agejenkow**, Methoden zur technischen Analyse von Erzen u. metallurgischen Produkten der Kupfer-, Blei- u. Zinkfabrikation. Tomsk: Isdatkom Wtusow 1931. (III, 274 S.) Rbl. 3.50.

**Robert Ammon und Walter Fabisch**, Praktikum der qualitativen Analyse für Mediziner. Berlin: J. Springer 1931. (IV, 64 S.) gr. 8°. M. 3.60.

**A. Lucas**, Forensic chemistry and scientific criminal investigation. 2nd ed. London: Arnold 1931. (324 S.) 8°. 18s. net.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**M. Buchner**, *Die Grundlagen des chemischen Apparatewesens*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 1209—11. 26/9. 1931. Hannover-Kleefeld.) R. K. MÜLLER.

**W. Cornehl**, *Alkali- und säurebeständiger Hartgummi in der chemischen Industrie*. Infolge seiner Unempfindlichkeit gegen Cl, konz. HCl, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF u. Alkalien, seiner Wärmebeständigkeit bis 70° u. seiner leichten Verarbeitbarkeit ist die Verwendung von Hartgummi für die chem. Industrie empfehlenswert. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 449—50. 29/9. 1931. A. E. G. Berlin.) ALBU.

**Fritz Rosendahl**, *Die elektrische Gasreinigung in Theorie und Praxis*. (Chem. Apparatur 18. 109—10. 177—81. 25/8. 1931.) R. K. MÜLLER.

**George Reid**, *Quellen und Gewinnung von fester Kohlensäure*. Übersicht über die Darst. fester CO<sub>2</sub> nach dem Absorptionsverf., insbesondere im Anschluß an die Arbeiten von REICH (C. 1931. I. 3707) u. BOTTOMS (C. 1931. II. 286). (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. No. 9. 72—78. 92. Sept. 1931.) R. K. MÜLLER.

**E. Kirschbaum**, *Neue Fragen und Erkenntnisse aus der Rektifikationstechnik*. (Vgl. C. 1931. I. 1643.) Die zur Verringerung der Bauhöhe an Stelle der Glockenböden vorgeschlagenen Tellerböden ergeben günstigstenfalls einen Wirkungsgrad von 19,4%, bei gelochten Tellerböden 23,3%. Vf. hat den A.-Geh. im Dampf von A.-W.-Gemischen u. die Wärmeübergangszahl in Abhängigkeit von der Rieselhöhe bei Füllkörpersäulen (Raschig- oder Prymringe) berechnet für verschiedene Rücklaufverhältnisse u. Dampfgeschwindigkeiten. Die Wärmeübergangszahl wächst unmittelbar nach der Auftreffstelle der Fl. auf die Füllkörper zunächst mit zunehmender Rieselhöhe; demnach sind die obersten Füllkörperschichten nicht ganz mit Fl. berieselt u. die Wärmeaustauschflächen nicht vollkommen ausgenutzt. Die Ursachen der ursprünglichen Fl.-Verteilung in der Füllkörpersäule werden diskutiert. Durch Anwendung eines flachwinklig-kegeligen Verteilerbodens (mit Spitze nach unten) läßt sich eine erhebliche Verbesserung der Wärmeübergangszahl erreichen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 1212—16. 26/9. 1931. Karlsruhe.) R. K. MÜLLER.

**Louis Guichard**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Mischen von flüssigen oder gasförmigen Stoffen*. In einem Röhrensystem sind an verschiedenen Stellen elast., vibrationsfähige Widerstände, z. B. in spiralenartiger Form angeordnet. Sie bestehen z. B. aus Drähten oder elast. Bändern u. bewirken durch ihre Bewegung eine gute Durchmischung. Es sollen z. B. Motortreibmittel nach dem Verf. gemischt werden. (F. P. 702 510 vom 14/1. 1929, ausg. 10/4. 1931.) HORN.

**American Anode, Inc.**, übert. von **Andrew Szegvari**, Akron, Ohio, *Herstellung von wässrigen Emulsionen und Dispersionen von organischen Stoffen* unter Verwendung von *Kautschuköl*, mit dem die organ. Stoffe gemischt werden, worauf das Gemisch mit W. dispergiert wird. — 100 Teile eines *Acetaldehyd-Anilin-Kond.-Prod.*, wie es als Vulkanisationsbeschleuniger bekannt ist, werden mit 200 Tln. *Kautschuköl* u. 10 Tln. *Ölsäure* zusammen geschmolzen, bis eine homogene Lsg. entstanden ist. Das Prod. wird mit einer Lsg. von 4 Tln. *Casein* in 600 Tln. h. W., das 30 Teile konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. enthält, verrührt. (A. P. 1 822 249 vom 20/4. 1929, ausg. 8/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Verfahren zum Trennen löslicher Stoffe*. Es wird z. B. eine Mischung von 13,9 Teilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 17,8 Teilen  $\text{NaCl}$  u. 68,3 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$  bei ca.  $60^\circ$  verdampft. Wird in die konz. Lsg. ein durch W. gekühltes Rohr getaucht, so setzt sich zunächst  $\text{NaCl}$  u. sodann  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  an. Auch kann die Trennung durch Dekantieren oder Zentrifugieren erfolgen. (F. P. 691 642 vom 10/3. 1930, ausg. 23/10. 1930. E. Prior. 14/3. 1929.) HORN.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Haag, *Trennen von Flüssigkeitsgemischen*. Das Gemisch wird mit zwei im Gegenstrom zur Anwendung gelangenden Hilfsfl. behandelt, die gegenseitig nicht oder schwach mischbar sind u. von denen jede verschiedene Lösungsfähigkeit für die Bestandteile der zu trennenden Fl. aufweist. Das Verf. eignet sich z. B. zum Trennen von KW-stoffen, wie *Brennöl* o. dgl., wobei man als Hilfsfl. z. B. *Methanol* u.  $\text{CS}_2$  benutzt. Bei der Trennung von schweren KW-stoffen finden Bzl. u. fl.  $\text{SO}_2$  Verwendung. (E. P. 355 294 vom 21/5. 1930, ausg. 17/9. 1931. Holl. Prior. 3/6. 1929.) DREWS.

**Balfour Bramwell**, Irland, *Filtrieren von Flüssigkeiten*. Es wird eine Vorr. benutzt, in der zwischen dem Filterraum u. dem Mantel sich ein freier Raum befindet. Das Filtermaterial, z. B. *Sand*, füllt den inneren Raum u. den unteren, kegelförmig zugespitzten Boden des Mantelgefäßes. Die Fl. fließt von oben nach unten durch das Filtermaterial, steigt dann von unten nach oben durch den freien Raum zwischen Mantel u. Filterschicht u. wird oben abgezogen. (Holl. P. 22 919 vom 22/6. 1926, ausg. 15/10. 1930.) HORN.

**Soc. des Établissements Daubron**, Frankreich, *Flüssigkeitsfilter*. In einer Filtertrommel, die Papierbrei als Filtermasse benutzt, sind auf einer mittleren drehbaren Hohlachse weit voneinander entfernt Filterflächen angeordnet. Durch Drehen der Achse wird eine gleichmäßige Ablagerung des Breies erzielt, der nach der Filtration leicht abgelöst, gewaschen u. getrocknet werden kann. (F. P. 692 438 vom 17/6. 1929, ausg. 5/11. 1930.) HORN.

**Aluminiumindustrie Akt.-Ges.**, Neuhausen, Schweiz, *Verfahren, die Zerstörung von Filtertuch durch alkalische Flüssigkeiten zu vermeiden*. Die Lebensdauer von Tuchfiltern für die Filtration von alkal. Fl. wird durch Verwendung von Manganoxydverb. erhöht. Man kann auf den Filtern eine Schicht von Manganoxiden bilden oder die Fasern des Tuches vor oder nach dem Weben mit einer Lsg. imprägnieren oder der zu filtrierenden alkal. Fl. Manganoxyde zusetzen. (E. P. 337 559 vom 9/10. 1929, ausg. 27/11. 1930. D. Prior. 17/1. 1929.) HORN.

**L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Verflüssigen und Trennen von Kohlensäure enthaltenden Gasen*, insbesondere von Luft. Die komprimierten  $\text{CO}_2$ -haltigen Gase werden in die wechselweise arbeitenden Kälteregegeneratoren geleitet, wobei sich die  $\text{CO}_2$  in Form von Schnee abscheidet. Die feste  $\text{CO}_2$  wird alsdann durch die für die Abkühlung des Regenerators eingeleiteten entspannten Gase durch Sublimation entfernt. (F. P. 709 448 vom 15/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) DREWS.

**Dryice Corp. of America**, New York, *Herstellung von festem Kohlendioxyd*. Die fl.  $\text{CO}_2$  wird zunächst auf die Temp. abgekühlt, welche man durch Kältetausch mit den die Expansionskammer verlassenden Gasen erreichen kann. Auf die fl.  $\text{CO}_2$  wird ein Druck ausgeübt, welcher größer ist als der bei dieser Temp. vorhandene Dampfdruck. Hierauf läßt man die abgekühlte, unter Druck stehende Fl. expandieren, wobei jedoch der Druck beibehalten wird. Eine zur Durchführung dieses Verf. geeignete Anlage wird beschrieben. (Holl. P. 25 019 vom 25/1. 1928, ausg. 15/9. 1931.) DREWS.

**George Duncan Galloway Cribb**, London, *Herstellung von fester Kohlensäure*. Feste  $\text{CO}_2$  wird entweder in einem Expansionsraum hergestellt oder in diesen hineingebracht u. wiederholt mit fl.  $\text{CO}_2$  durchtränkt. Zwischen den einzelnen Durchtränkungsperioden werden die  $\text{CO}_2$ -Gase nach unten durch die feste  $\text{CO}_2$  hindurch-

gesaugt. (E. P. 355 602 vom 18/11. 1930, ausg. 17/9. 1931. Zus. zu E. P. 314 371; C. 1930. I. 4243.) DREWS.

**Waldemar Hessling**, Schweiz, *Vergasen von fester Kohlensäure*. Der zur Aufnahme der geformten  $\text{CO}_2$ -Stückchen bestimmte druckfeste Behälter ist in seinem unteren Teil mit Füllkörpern, wie Raschigringen o. dgl., versehen. Der obere Teil besitzt einen verschließbaren Einwurf für die feste  $\text{CO}_2$ . Die Füllkörper verhindern den Zutritt der festen  $\text{CO}_2$  in den unteren Teil des Behälters. Die durch das Schmelzen entstandene fl.  $\text{CO}_2$  kann sich jedoch hier ansammeln. Oberhalb der fl.  $\text{CO}_2$  befindet sich also ein kleiner Raum, welcher für die Aufnahme der gasförmigen  $\text{CO}_2$  bestimmt ist. Ein weiterer druckfester Behälter ist durch eine Rohrverb. angeschlossen; dieser Behälter steht durch ein Ventil mit der Außenluft in Verb., er dient zur Aufnahme der fl.  $\text{CO}_2$  bei Überfüllung des ersten Behälters. (F. P. 710 923 vom 7/2. 1931, ausg. 31/8. 1931. D. Prior. 8/2. 1930.) DREWS.

**Westinghouse Electric & Mfg. Co.**, Pennsylvanien, übert. von: **Leon McCulloch**, Pittsburgh, *Temperaturbeständiges Isolationsmaterial*. Asbestfasern werden mit einer Cr-Sulfatlsg. behandelt u. bei Temp. von 150—300° getrocknet, wobei das Sulfat wenigstens teilweise entwässert wird. Gegebenenfalls kann anfangs noch ein organ. Bindemittel zugegeben werden. Letzteres wird durch das Erhitzen zerstört. (A. P. 1 821 390 vom 31/5. 1930, ausg. 1/9. 1931.) DREWS.

### III. Elektrotechnik.

**A. von Nagy und Walter Reuß**, *Papier in der Elektrotechnik*. Übersicht über die Verwendung von Papier in der Elektrotechnik. Vf. beschreibt besonders: *Kabelpapiere, Isolierlackpapier, Preßspan u. Edelpreßspan, Hartpapier, Kondensatorpapier u. Glimmerpapiere (Mikartafolium)*. (Zellstoff u. Papier 11. 576—80. Okt. 1931.) FRIEDE.

**Electrical Research Products Inc.**, New York, übert. von: **Archie Reed Kemp**, und **John Harold Ingmanson**, New Jersey, *Isoliermaterial für Unterseekabel*. *Guttapercha, Balata*, ihre Mischungen, vorzugsweise gereinigt u. entharzt, mit oder ohne Zusatz von vorzugsweise eiweißfreiem *Kautschuk*, werden mit 1—20% eines unter dem Namen „*Superlaxwachs*“ im Handel befindlichen Hartwachses gemischt. Man erhält das Wachs aus Petroleum. F. 71—77°. (Vgl. A. P. 1 735 555; C. 1930. I. 781.) Man kann an seiner Stelle auch *Ozokerit, Ceresin* oder hochschm. *Paraffine* verwenden. Die Mischungen zeigen gute elektr. Eig. (E. P. 353 518 vom 25/4. 1930, ausg. 20/8. 1931. A. Prior. 18/1. 1930. F. P. 709 537 vom 16/1. 1931, ausg. 7/8. 1931. A. Prior. 18/1. 1930.) PANKOW.

**Electrical Research Products Inc.**, New York, übert. von: **Archie Reed Kemp** und **John Harold Ingmanson**, New Jersey, *Isoliermaterial für Unterseekabel*. Man entzieht der *Guttapercha* oder *Balata* das gesamte Harz, extrahiert aus dem Harz den *Fluavilanteil* u. setzt den *Albanrückstand* wieder zu der *Guttapercha*. Man kann statt dessen auch *Albanharz* aus anderen Quellen oder solches in größeren Mengen enthaltendes Material, z. B. *Chiclekautschuk* zusetzen. Die so behandelte *Guttapercha* kann mit *Kautschuk, Diölefinpolymerisaten*, natürlichen oder synthet. Wachsen, *Alterungsschutzmitteln* u. dgl. vermischt werden. (E. P. 353 519 vom 25/4. 1930, ausg. 20/8. 1931. A. Prior. 3/2. 1930.) PANKOW.

**Gossudarstwennoe wssesojusnoe ssoedinenie**, U. S. S. R. (Erfinder: **S. A. Susmanowski, A. A. Iwanow, W. A. Tregubenko** und **A. I. Schalnik**), *Verfahren zur Behandlung der Oberfläche von Elektroden*. Zwecks Erzielung einer rauen Oberfläche werden die Elektroden mit einer Schicht aus gepulvertem W u. Chromoxyd versehen. Hierzu wird W u. Chromoxyd mit einem Bindemittel vermischt, auf die Elektrode aufgetragen u. in einer reduzierenden Atmosphäre erhitzt. (Russ. P. 20 220 vom 20/2. 1930, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**K. N. Pusankow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen*. Die Elektroden werden aus einer angefeuchteten Mischung geformt, die 60—65% gepulverte Retortenkohle u. 35—40% NaCl enthält. (Russ. P. 20 205 vom 11/12. 1929, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Eugen Conrady**, Deutschland, *Elektrode für Bogenlampen* zur Erzeugung aktin. Strahlen. Dem Docht oder der Umhüllung werden Bi-Salze oder elementares Bi zugesetzt. (F. P. 710 913 vom 6/2. 1931, ausg. 31/8. 1931.) GEISZ.



**Eugen Conradt und Ottmar Conradt**, Deutschland, *Bogenlampenkohle*. Als Bindemittel für das Dochtmaterial werden natürliche oder künstliche Harze in Vorschlag gebracht. Die Lampe brennt gleichmäßiger, als dies bei Verwendung von Wasserglas für den gleichen Zweck der Fall ist. Zur Beseitigung des unangenehmen Geruchs beim Brennen der Lampen kann man bei Verwendung derselben in Innenräumen der Dochtmasse balsam. Harze, wie Myrrhe, Benzoe gummi oder Ambra zusetzen. (F. P. 710 914 vom 6/2. 1931, ausg. 31/8. 1931.) GEISZLER.

**William George Moore**, London, *Elektrode für Lichtbogenlampen für therapeutische Zwecke*. Als Elektrodenmaterial wird eine Legierung vorgeschlagen, die außer W u. Cr u. gegebenenfalls Ti u. Ur noch C enthält. Die Lampe läßt sich dann auch mit Wechselstrom betreiben. (E. P. 354 404 vom 13/5. 1930, ausg. 3/9. 1931. Zus. zu E. P. 327 464; C. 1930. II. 2074.) GEISZLER.

**C. Conradt Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen**, Deutschland, *Bogenlampenkohle* für Lampen hoher Leistung. Die Kohle besteht aus einer Hülle von amorpher Kohle u. einem Kern aus Graphit. Vor verkupferten Kohlen wird der Vorteil erreicht, daß beim Betrieb keine unerwünschten Metaldämpfe auftreten. (F. P. 711 075 vom 12/2. 1931, ausg. 2/9. 1931.) GEISZLER.

**C. Conradt**, Deutschland, *Kohle für Widerstands- und Isolationszwecke*. Zur Verringerung des Leitvermögens werden dem Kohlepulver Stücke von hochschmelzendem Glas oder Porzellan beigemischt u. hierauf die M. verpreßt u. gebrannt. Gegenüber Körpern, die aus pulverförmigen Ausgangsstoffen hergestellt sind, besitzt das Material bessere mechan. Eigg. (F. P. 711 488 vom 3/2. 1931, ausg. 10/9. 1931.) GEISZ.

**Allgemeine Electricitäts-Ges.**, Berlin, *Kupferanode für Röntgenröhren*, dad. gek., daß ihr Al in einer Menge zugesetzt ist, daß der während des Betriebes von Röntgenröhren mit reiner Cu-Elektrode auftretende Abfall des Röhrenstromes vermindert oder in einen Stromanstieg verwandelt wird. — Man legiert dem Cu das Al in Mengen von 0,25—2%, zu. (D. R. P. 532 800 Kl. 21g vom 11/2. 1930, ausg. 4/9. 1931. A. Prior. 27/2. 1929.) GEISZLER.

**C. H. F. Müller Akt.-Ges.**, Hamburg-Fuhlsbüttel, *Röntgenröhre für Weichstrahlung*, bei der die Kathodenstrahlen unmittelbar auf ein dem Röntgenstrahlenaustritt dienendes Metallfenster fallen, dad. gek., daß das Fenster aus einer dünnen Schicht eines Metalles niedrigen At.-Gew. besteht, die auf der der Kathode zugekehrten Seite mit einem zum Bremsen der auffallenden Kathodenstrahlen dienenden sehr dünnen Überzuge aus Metall hohen At.-Gew., z. B. Au, versehen ist. — Die Röntgenstrahlen werden schon an der Innenfläche des Fensters durch Bremsen der Kathodenstrahlen ausgel., so daß sie ungeschwächt durch das dünne Metallfenster nach außen treten können. (D. R. P. 532 773 Kl. 21g vom 22/12. 1928, ausg. 2/9. 1931.) GEISZLER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Verfahren zur Herstellung einer den Strom nur in einer Richtung leitenden Elektrode für Metallgleichrichter*, dad. gek., daß die aus einer Metallscheibe bestehende, zwecks Herst. einer Oxydschicht auf ihrer Oberfläche erhitzte Elektrode in einem fl. oder gasförmigen Mittel, welches dabei auf die Oxydschicht reduzierend wirkt, abgeschreckt wird, worauf die Schicht des bei der Red. entstandenen Metalles von der einen Stirnseite (u. gegebenenfalls auch von den Seitenkanten) der Scheibe entfernt wird. — Durch die Red. der CuO-Schicht wird ein guter elektr. Kontakt von niedrigem Widerstand mit der Cu<sub>2</sub>O-Schicht erreicht, ohne daß die Gleichrichtereigg. beeinträchtigt werden. (D. R. P. 533 446 Kl. 21g vom 27/2. 1927, ausg. 16/9. 1931. A. Prior. 16/9. 1926.) GEISZLER.

**Paul René Joignet**, Le Perreux, Frankreich, *Elektrische Gleichrichterzelle*, bei welcher zwischen einer PbO<sub>2</sub>-Schicht u. einem anderen Metallkörper eine durch oberflächliche Oxydation des letzteren gebildete, gleichrichtende Schicht angeordnet ist, dad. gek., daß als gleichrichtende Schicht die zu Pb<sub>2</sub>O oxydierte Oberfläche eines als Metallkörper bei Gleichrichtern mit einer PbO<sub>2</sub>-Schicht an sich bekannten Bleikörpers dient. — Die Herst. der Pb<sub>2</sub>O-Schicht auf dem Bleikörper erfolgt durch Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre, indem man die Temp. nach dem Schmelzen der sich bildenden Oxyde plötzlich kurze Zeit (etwa 1 Min.) auf 400° steigert. Da der elektr. Widerstand der Pb<sub>2</sub>O-Haut auf dem Bleikörper gering ist, wird die Wirkungsweise der Zelle verbessert. (D. R. P. 533 486 Kl. 21g vom 6/10. 1928, ausg. 15/9. 1931, F. Prior. 8/9. 1928.) GEISZLER.

**Henri André**, Paris, *Elektrochemischer Gleichrichter mit selbsttätiger Regenerierung des gleichrichtenden Kontaktes*, dad. gek., daß die eine Elektrode aus oxydierbarem Metall, die andere aus einer dünnen Schicht aus festem, aber porösem Stoff besteht,

die mit dem Regenerierungsstoff imprägniert ist. — Man wickelt z. B. einen Draht aus Ag als Anode um einen Cu-Stab u. taucht den Körper in ein Schwefelbad, um das Ag zu schwefeln. Hierauf tränkt man die Wicklung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, unter deren Wrkg. das Cu oxydiert wird. (D. R. P. 533 485 Kl. 21g vom 1/10. 1929, ausg. 15/9. 1931. F. Prior. 5/10. 1928.)

GEISZLER.

## V. Anorganische Industrie.

**Kurt Keune**, *Schwefelgewinnung in Texas*. Geolog. Grundlagen u. prakt. Ausföhrung der S-Gewinnung (FRASCH-Verf.), Lagerung u. Verfrachtung des S u. wirtschaftliche Bedeutung der amerikan. S-Felder. (Kohle u. Erz 28. 547—52. 25/9. 1931.)

R. K. MÜLLER.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Harry Kloepfer**, Frankfurt a. M.), *Herstellung eines Sauerstoff in Gasform abgebenden Mittels* durch Entwässern von krystallisiertem Perborat nach D. R. P. 528 873, 1. dad. gek., daß das pulverförmige Gut vor Beendigung des Entwässerungsvorganges in Formkörper übergeföhrt u. letztere alsdann der weiteren Entwässerung unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß krystallisierte Perborate unter Vermeidung des Schmelzens bis zu einem Verlust von etwa 3 Mol W. entwässert, hierauf in Tablettenform o. dgl. übergeföhrt, die erhaltenen Formkörper, zweckmäßig unter Mitwrkg. von Spülgasen entwässert werden. — 3. dad. gek., daß die Entwässerung der Formkörper in den Verpackungs- bzw. Versandgefäßen durchgeföhrt wird. (D. R. P. 534 282 Kl. 12i vom 4/2. 1928, ausg. 24/9. 1931. Zus. zu D. R. P. 528 873; C. 1931. II. 1732.)

DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Jänecke**, Heidelberg, **Hermann Klippel**, Ludwigshafen a. Rh., und **Anton Müller**, Wiesdorf), *Gewinnung von Schwefel aus Schwefel enthaltenden Produkten* aus den bei der Herst. von BaCl<sub>2</sub> aus BaS u. Cl anfallenden Rückständen, dad. gek., daß diese gleichzeitig mit Dampf u. W. in Ggw. von in W. l. Metallsulfiden behandelt werden. (D. R. P. 532 782 Kl. 12i vom 5/7. 1930, ausg. 2/9. 1931.)

DREWS.

**Freeport Sulphur Co.**, Freeport, Texas, übert. von: **Lyman S. Bushnell**, Freeport, *Reinigen von verfarbtem Schwefel*. Der geschmolzene S wird mit einer sauren Lsg. von KClO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. (A. P. 1 823 188 vom 3/9. 1929, ausg. 15/9. 1931.)

DREWS.

**Maurice-Gustave Devaux**, Frankreich, *Herstellung von Schwefelwasserstoff*. Man läßt bei n. Druck u. in der Hitze S auf KW-stoffe von höherem Mol.-Gew. einwirken. Die KW-stoffe sollen nicht unterhalb der bei 170° liegenden Rk.-Temp. sieden. Zweckmäßig verwendet man Petroleumrückstände mit hohem Mol.-Gew. (F. P. 709 441 vom 15/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.)

DREWS.

**United Verde Copper Co.**, Clarkdale, übert. von: **Oliver Caldwell Ralston** und **Charles Raphael Kuzell**, Clarkdale, *Herstellung von Schwefelwasserstoff*. Ein Gemisch von metall. Fe u. Kupferstein wird mit Säuren behandelt. Das Gemisch soll mindestens 2% freies metall. Fe enthalten. (E. P. 355 078 vom 25/9. 1930, ausg. 10/9. 1931. A. Prior. 25/9. 1929.)

DREWS.

**Cellulosetechnische Ges. m. b. H.**, Alfeld, *Erzeugung von Schwefeldioxydgas in Verbrennungsöfen*, 1. dad. gek., daß bei der Verbrennung minderwertiger S-haltige Materialien in Kombination mit höherwertigem bzw. naturreinem S verbrannt werden, dergestalt, daß das zu röstende S-haltige Material durch den Nachverbrennungsraum von Gasen höherwertigerer Materialien (naturreinem S) ruhig u. vollständig erschütterungsfrei wandert. — 2. dad. gek., daß die Temp. im Nachverbrennungsraum des durch die höherwertigeren Materialien (naturreinem S) erzeugten Gases eine höhere ist als diejenige der Gase, welche durch freie Verbrennung des stark S-haltigen Materialies (Gasreinigungsmasse, Schwefelkies) erzeugt werden kann. — 4 weitere Ansprüche. (D. R. P. 532 533 Kl. 12i vom 11/12. 1930, ausg. 31/8. 1931.)

DREWS.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Birger W. Nordlander**, Schenectady, *Entfernen von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxydgas*. Das entsprechende Gasgemisch wird durch akt. S geleitet. An Stelle des S kann auch Se-Sulfid Verwendung finden. (A. P. 1 823 698 vom 1/7. 1929, ausg. 15/9. 1931.)

DREWS.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **Henry F. Merriam**, West Orange, *Gewinnung von Schwefeldioxyd aus den Abgasen der Schwefelsäureherstellung*. Die

Abgase werden im Gegenstrom mit geeigneten Absorptionsfl., wie k. W., verd. Säure o. dgl., behandelt. Das gel. SO<sub>2</sub> wird alsdann durch Luft ausgetrieben. Das SO<sub>2</sub>-Luftgemisch dient zur Herst. von konz. SO<sub>3</sub>-Gas, welches zur Herst. von SO<sub>3</sub> Verwendung findet. (A. P. 1 823 372 vom 24/8. 1927, ausg. 15/9. 1931.) DREWS.

**General Chemical Co.**, New York, übert. von: **Henry F. Merriam**, West Orange, *Herstellung von Schwefelsäure*. Verhältnismäßig wenig SO<sub>2</sub> enthaltendes Gas wird mit Nitrosylschwefelsäure von 58,3—58,7° Bé, welche außerdem einen Anfangsgeh. von ca. 1,5% Nitrose aufweist, u. danach mit Nitrosylschwefelsäure von 52—54° Bé (Anfangsnitrosegeh. 0,12%) behandelt. Das Gas ist alsdann frei von SO<sub>2</sub>. Die vom Gas etwa mitgeführte Nitrose wird in geeigneter Weise von Nitrosylschwefelsäure aufgenommen. (A. P. 1 822 447 vom 16/1. 1928, ausg. 8/9. 1931.) DREWS.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, *Herstellung von Kontaktstoffen*. Als Träger dient MgSO<sub>4</sub>, welchem geringe Mengen von Erdalkalisulfat, Sulfaten des dreiwertigen Fe, Th, Ta, Ce zugesetzt werden. Diese Katalysatoren eignen sich besonders für Oxydationsprozesse, z. B. für die Herst. von SO<sub>3</sub>. Das erhaltene Prod. kann gegebenenfalls gekörnt u. platinert werden. Zweckmäßig verwendet man ein von Alkali freies MgSO<sub>4</sub>. (E. P. 354 500 vom 27/6. 1930, ausg. 3/9. 1931.) DREWS.

**International Industrial & Chemical Co., Ltd.**, Montreal-Quebec, *Herstellung von Ammoniak*. Ein Gemisch von BaCO<sub>3</sub>, Kohle u. Dibariumsilicat bzw. dieses bildenden Prodd. wird erhitzt, um das Carbonat in Oxyd oder Hydroxyd überzuführen. Die erhaltene M. wird sodann in üblicher Weise nach Zugabe von Kohle mittels N in Cyanid übergeführt. Letzteres wird zwecks Bldg. von NH<sub>3</sub> durch Wasserdampf zers. Der hierbei erhaltene Rückstand wird nach Zugabe von Kohle wieder in den Kreislauf zurückgeführt. (E. P. 353 390 vom 17/1. 1930, ausg. 13/8. 1931. D. Prior. 25/3. 1929.) DREWS.

**Atmospheric Nitrogen Corp.**, Syracuse, übert. von: **Fredrick W. de Jahn**, New York., *Ammoniaksynthese*. Die zu synthetisierenden Gasgemische werden vor Einführung in den Kontaktraum mit fl. NH<sub>3</sub>, zweckmäßig in vorhergehenden Synthesen gewonnenem, in Berührung gebracht. (A. P. 1 815 243 vom 12/5. 1923, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Nikodem Caro**, Berlin-Dahlem, und **Albert Rudolph Frank**, Berlin-Halensee, *Katalytische Oxydation von Ammoniak*. Der verwendete Kontakt wird durch sd. Fl., z. B. W., gekühlt. (E. P. 355 178 vom 26/2. 1931, ausg. 10/9. 1931. D. Prior. 3/3. 1930.) DREWS.

**Paul-Emmanuel Bunet**, **Charles-Aimé Marie** und **Charles-Bertrand Haenny**, Frankreich, *Oxydation von Ammoniak*. In einem auf einer Temp. von 200—400° gehaltenen Tiegel befindet sich geschm. NaOH. Der Tiegel dient als positive Elektrode. Die negative röhrenförmige Elektrode taucht zum Teil in die Schmelze. Während das NH<sub>3</sub> durch diese Elektrode zugeführt wird, tritt der benötigte O<sub>2</sub> oder die mit O<sub>2</sub> angereicherte Luft rund um die Elektrode in die Schmelze ein. Die entstandenen Stickoxyde werden sogleich durch die bas. Schmelze zu Nitriten bzw. zu Nitraten absorbiert. Die Oxydation des NH<sub>3</sub> erzeugt im übrigen zwischen den Elektroden einen elektr. Strom von ca. 0,5 V Spannung. Schaltet man mehrere derartige Oxydationselemente in Serie, so läßt sich eine beträchtliche elektromotor. Kraft erzeugen. Durch die erwähnten Elektroden wird also kein Strom zugeführt, sondern vielmehr Strom abgenommen. (F. P. 710 027 vom 22/3. 1930, ausg. 18/8. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Oxydation von Nitriten*. Die Oxydation erfolgt in wss. Lsg. mittels HNO<sub>3</sub> u. O<sub>2</sub> bzw. diesen enthaltenden Gasen. Die erforderliche innige Mischung zwischen der Nitritlsg., der HNO<sub>3</sub> u. dem O<sub>2</sub> wird in dem unteren Teil eines Turmes bewirkt, in welchem man das Gemisch emporsteigen läßt. Die Höhe des Turmes ist so bemessen, daß die Umsetzung vollständig durchgeführt wird. Die Trennung von Gas u. Fl. erfolgt im oberen Teil des Turmes. Es wird die Oxydation von Ca- u. Na-Nitrit beschrieben. (E. P. 355 092 vom 13/10. 1930, ausg. 10/9. 1931.) DREWS.

**Helium Co.**, Louisville, übert. von: **Robert Roger Bottoms**, Louisville, *Gewinnung von Helium aus Gasgemischen*. Das He enthaltende Gasgemisch wird zunächst durch die den Trennungsapp. verlassenden Gase gekühlt u. alsdann in einem Kondensator unter hohem Druck verflüssigt. Die entstandene Fl. gelangt in einen unter niedrigerem Druck stehenden Behälter. Aus der beim Verdampfen zurückbleibenden Fl. wird rohes He in Gasform gewonnen. Die hierbei zurückbleibende Fl. gelangt in

einen weiteren, unter noch niedrigerem Druck stehenden Behälter. Das rohe He wird verdichtet u. ebenfalls durch die den App. verlassenden Gase gekühlt. Die Verunreinigungen des rohen He werden auf diese Weise verflüssigt u. abgetrennt. Die für die Durchführung des Verf. benötigte Apparatur wird näher beschrieben. (A. P. 1 821 540 vom 28/9. 1928, ausg. 1/9. 1931.) DREWS.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Phosphataufschluß*. Rohphosphat wird zunächst mit so viel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, als den vorhandenen Salzen flüchtiger Säuren äquivalent ist, u. dann mit HNO<sub>3</sub> aufgeschlossen. Es werden Verluste durch Entweichen von Stickstoffoxyden vermieden u. gegebenenfalls unmittelbar trockene Erzeugnisse erhalten. (E. P. 352 739 vom 14/7. 1930, ausg. 6/8. 1931. A. Prior. 15/7. 1929.) KÜHLING.

**L'Air Liquide Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Gewinnung von Phosphor*. Ein Gemisch von Naturphosphat, Sand u. Kohle wird auf die zur Red. erforderliche Temp. erhitzt, während man genügend hoch erhitztes CO auf das Gemenge einwirken läßt. Das CO wird in einer besonderen Anlage durch Verbrennen von Kohle mit O<sub>2</sub> erzeugt. (F. P. 711 441 vom 20/5. 1930, ausg. 9/9. 1931.) DREWS.

**Metallgesellschaft A.-G.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Phosphor und Phosphorsauerstoffverbindungen aus zuvor gesinterten Rohphosphaten*. Der Durchschnittsgeh. des gesinterten Ausgangsmateriales an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soll nicht weniger als ca. 2% betragen. (E. P. 356 038 vom 12/11. 1930, ausg. 24/9. 1931. D. Prior. 29/11. 1929. Zus. zu E. P. 347 937; C. 1931. II. 1331.) DREWS.

**Metallgesellschaft A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Stassleton D. Gooch**, Lake Wales, V. St. A., und **Friedrich P. Kerschbaum**, East Lake Cannon Drive, V. St. A.), *Herstellung von Phosphorsauerstoffverbindungen durch Verbrennen von rotem P*, 1. dad. gek., daß vorzugsweise fein zerkleinerter bis pulveriger roter P, wie er z. B. direkt aus P-Dämpfen, die z. B. in bekannter Weise durch Erhitzen von Rohphosphaten mit C-haltigen Materialien, gegebenenfalls in Anwesenheit anderer Zuschläge, wie SiO<sub>2</sub>, erhalten werden, gewonnen werden kann, in für die Verbrennung staubförmiger Brennstoffe üblichen App. mit oxydierenden Gasen, vorzugsweise Luft oder O<sub>2</sub>, verbrannt wird, worauf gegebenenfalls die gebildeten P-Oxyde mit W. in P-Säuren umgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß der P in den Verbrennungsraum durch Düsen eingeführt wird, in die er z. B. mit Pumpen eingepreßt wird u. denen gleichzeitig die für die Verbrennung notwendigen Gase zugeführt werden. — 3. dad. gek., daß der P zweckmäßig fortlaufend u. mittels weiter Rohre einer schnell rotierenden, in einer Verbrennungskammer angeordneten Verteilerscheibe zugeführt wird, der die für die Verbrennung benötigten oxydierenden Gase zugeführt werden. (D. R. P. 518 512 Kl. 12i vom 7/1. 1930, ausg. 14/9. 1931.) DREWS.

**Kunstdünger-Patent-Verwertungs A.-G.**, Schweiz, *Konzentrieren von Phosphorsäurelösungen*. Die beim Phosphataufschluß mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. enthält CaSO<sub>4</sub>, das sich beim Konzentrieren abscheidet u. zu Störungen der Eindampfapp. Anlaß gibt. Man entfernt nunmehr das CaSO<sub>4</sub> während der Konz. fortlaufend aus der Lsg. u. führt es zum Anfangsstadium des Verf. zurück. Die Konstruktion des verwendeten Verdampfers wird näher beschrieben. (F. P. 709 512 vom 15/1. 1931, ausg. 7/8. 1931. Schwed. Prior. 29/1. 1930.) DREWS.

**Henri Philipon**, Frankreich, *Verfahren zum Reinigen der Abgase aus Phosphorverdampfungsöfen*. Die Gase werden mit Teer, Petroleum oder beliebigen Mineralölen gewaschen u. die kondensierten Bestandteile durch Dekantation getrennt. P-Verbb. werden durch W., Pottasche oder NH<sub>3</sub>-Lsg. ausgewaschen. Auch kann z. T. P zu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verbrannt werden. (F. P. 702 283 vom 16/12. 1929, ausg. 3/4. 1931.) HORN.

**Georg Hanekop**, Hannover, *Feinpulveriger Graphit*. Graphitpulver üblicher Korngröße wird mit körnigen Stoffen, welche in W., verd. Säuren oder Salzlsgg. l. sind, z. B. Steinsalz, trocken oder feucht vermahlen u. dann mit W. u. gegebenenfalls verd. Säuren usw. ausgewaschen. Die getrockneten Erzeugnisse sollen bei der Herst. von Trockenelementen u. dgl. verwendet werden. Die Leitfähigkeit des handelsüblichen Graphitpulvers wird durch das Verf. stark vergrößert. (A. P. 1 814 215 vom 31/3. 1928, ausg. 14/7. 1931. D. Prior. 16/3. 1925.) KÜHLING.

**General Carbonalpha Co.**, Belgien, *Katalytische Zersetzung von Kohlenoxyd zwecks Herstellung von Kohlenstoff*. Der in den Zers.-App. eingeführte CO-Strom bringt den pulverförmigen Katalysator kontinuierlich mit sich. Das CO reichert sich allmählich mit dem Zers.-Prod., dem C, an. Letzterer wird durch mechan. Vorr.

innerhalb des App. in Suspension gehalten. Der C wird alsdann aus dem entweichenden Gasgemisch entfernt. (F. P. 709 456 vom 16/4. 1930, ausg. 7/8. 1931.) DREWS.

**General Carbonalpha Co.**, Belgien, *Katalytische Zersetzung von Kohlenoxyd zwecks Herstellung von Kohlenstoff*. Als Träger für den Katalysator, insbesondere Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verwendet man einen Teil des in einem vorhergehenden Arbeitsgang erhaltenen C. Das CO strömt unter Druck in den App.; es gelangt zusammen mit dem Kontaktstoff in die im App. noch vorhandene C-Schicht. Letztere wird dabei aufgewirbelt. Die Rk. wird unterbrochen, sobald das entweichende Gas nur noch 45% CO enthält. Es wird eine für die Durchführung des Verf. geeignete Anlage beschrieben. (F. P. 709 470 vom 17/4. 1930, ausg. 7/8. 1931.) DREWS.

**Magnolia Petroleum Co.**, Galveston, Texas, übert. von: **Alfred W. Francis**, Cambridge, *Herstellung von Ruß*. KW-stoffe oder sonstige geeignete Prodd. werden unter einem Überdruck von mindestens 10 Pfund der unvollständigen Verbrennung unterworfen. Es wird kontinuierlich gearbeitet. (A. P. 1 820 657 vom 4/5. 1927, ausg. 25/8. 1931.) DREWS.

**Verein für Chemische und Metallurgische Produktion**, Aussig, *Behandlung aktiver Kohle*. Die Acidität aktiver Kohle kann durch Behandlung mit alkal. reagierenden Stoffen, z. B. Kalkmilch, Soda usw. bei Temp. über 100° u. unter Überdruck behoben werden. (Holl. P. 23 708 vom 10/2. 1928, ausg. 16/2. 1931. Tschech. Prior. 14/2. 1927.) HORN.

**Metallbank und Metallurgische Ges., A.-G.**, Frankfurt a. M., *Regenerieren von Adsorptionskohle*. Die Kohle wird unter prakt. Vermeidung der Verlagerung der einzelnen Teile mit O-haltigen Gasgemischen, insbesondere Gemischen von Luft u. W.-Dampf, deren O-Geh. weniger als 15 Vol.-% beträgt, bei Temp. behandelt, welche zur Beseitigung der Verunreinigungen ausreichen, aber zu nennenswertem Abbrand der Kohle keinen Anlaß geben. Ein Teil der benötigten Wärme wird durch die Verbrennung der von der Kohle aufgenommenen Verunreinigungen erzielt. (Oe. P. 124 411 vom 8/6. 1928, ausg. 10/9. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Wasserstoff*. Die Spaltung geeigneter KW-stoffe erfolgt bei hoher Temp. in einem period. erhitzten Rk.-Raum. Als Katalysatoren dienen feste Gemische der Oxyde nicht leicht oxydierbarer Metalle oder nicht leicht reduzierbare Metallverbb. Insbesondere eignen sich die Gemische der Oxyde folgender Metalle: Al, B, Zr, Si, Ce, Th, Erdalkalimetalle o. dgl. Die Oxyde der Metalle der Fe-Gruppe, also Fe, Ni, Co, sind ausgenommen. Der erhaltene H ist prakt. frei von CO. (F. P. 710 626 vom 5/2. 1931, ausg. 27/8. 1931. D. Prior. 8/2. 1930.) DREWS.

**M. I. Belotzerkowski**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Natrium- oder Kaliummanganat*. Braunstein oder ein anderes MnO<sub>2</sub>-haltiges Erz wird durch Erhitzen in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> übergeführt, mit einer Ätzalkalilsg. bei n. oder erhöhtem Druck gekocht, bis zur Trockene eingedampft u. mit CaO vermischt. Die Mischung wird bei 300–400° im Luft- oder Sauerstoffstrom unter Rühren erhitzt u. ausgelaugt. (Russ. P. 20 078 vom 24/5. 1930, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Gian Alberto Blanc**, Italien, *Herstellung von Mischnitrat aus Leucit o. dgl.* Der Leucit wird mit HNO<sub>3</sub> behandelt. Zwecks Gewinnung der in ihm enthaltenen Nitrate wird der Rückstand nochmals mit HNO<sub>3</sub> gewaschen. Zu der vom Al-Nitrat befreiten konz. Lsg. gibt man zur Beschleunigung des Eindampfens der nunmehr vorhandenen KNO<sub>3</sub>-Lsg. den mit HNO<sub>3</sub> behandelten, zentrifugierten Rückstand. (F. P. 709 882 vom 23/1. 1931, ausg. 14/8. 1931.) DREWS.

**Soc. d'Études pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques**, Frankreich (Erfinder: **Hackspill, Claude, Andres und Rollet**), *Herstellung von Kaliumsalzen*. Das in der Natur vorkommende KCl-Rohsalz wird zwecks Bldg. von K-Pentaborat mit Borsäure behandelt. Dieses Pentaborat wird nunmehr mit der Säure zers., deren K-Salz man herstellen will. Die Borsäure wird zurückgewonnen u. von neuem verwendet. Z. B. erhitzt man ein Gemisch des KCl mit der Borsäure in einem Strom von W.-Dampf oder von inerten Gasen auf über 100° liegende Temp. Man kann auch die Borsäure in NH<sub>3</sub> lösen u. dann das KCl hinzufügen. Es werden noch weitere Ausführungsformen beschrieben. (F. P. 711 220 vom 19/1. 1931, ausg. 5/9. 1931. D. Priorr. 5/2., 11/2. u. 12/2. 1930.) DREWS.

**Soc. d'Études Scientifiques et d'Entreprises Industrielles**, Belgien, *Herstellung von Kaliumnitrat*. Eine Lsg., welche KCl u. ein l. Na-Salz enthält, wird bei N-Verluste noch nicht bedingenden Temp. mit HNO<sub>3</sub> behandelt. Beim Abkühlen

scheidet die erhaltene Lsg. prakt. reines KNO<sub>3</sub> ab. Die Mutterlauge hiervon wird mit NH<sub>3</sub> neutralisiert u. soweit konz., daß sich ein Na-freies Gemisch von KNO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>Cl abscheidet. Die nunmehr angefallenen Mutterlaugen behandelt man mit NH<sub>3</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (je Mol Na verwendet man 2 Mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 4 Mol NH<sub>3</sub>), so daß man auf diese Weise Phosphorsalz erhält. Die Mutterlauge findet zum Lösen des Ausgangsmaterials Verwendung. (F. P. 711 714 vom 20/2. 1931, ausg. 16/9. 1931. D. Prior. 10/3. 1930.)

DREWS.

**Harry Wheeler Morse**, Redwood City, Californien, *Herstellung von Kaliumsulfat*. Die K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Laugen werden bei einer Temp. von ca. 25° mit festem, aus der zweiten Verf.-Stufe stammenden Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Das entstandene Doppelsalz K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird abgetrennt. Zu der erhaltenen Fl. fügt man festes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu u. läßt es auf die Fl. bei ca. 25° einwirken, wobei ein zum Teil aus dem Doppelsalz bestehendes Salzgemisch ausfällt. Letzteres dient zur Behandlung der Salzlauge in der ersten Verf.-Stufe. Das Endprod. kann in üblicher Weise zerlegt werden. Das Verf. eignet sich besonders zur Verarbeitung von natürlich vorkommenden Salzlauge aus Seen o. dgl. (A. P. 1 824 361 vom 29/4. 1929, ausg. 22/9. 1931.)

DREWS.

**Wolff & Co.**, Walsrode, und **Friedrich Frowein**, Bomlitz b. Walsrode, *Herstellung von Natriumnitrat durch Umsetzung von Natriumsulfat mit Calciumnitrat im Überschuß*, dad. gek., daß man HNO<sub>3</sub> auf ein Gemisch von CaCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einwirken läßt. (D. R. P. 533 107 Kl. 121 vom 6/7. 1926, ausg. 8/9. 1931.)

DREWS.

**Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.**, Dortmund-Eving (Erfinder: **Wilhelm Glund** und **Bernhard Löpmann**, Dortmund-Eving), *Gewinnung von Natriumbicarbonat und Salmiak*. (D. R. P. 530 028 Kl. 121 vom 22/2. 1924, ausg. 20/7. 1931. — C. 1925. I. 2649 [E. P. 229 640].)

DREWS.

**Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.**, Dortmund-Eving (Erfinder: **Wilhelm Glund** und **Bernhard Löpmann**, Dortmund-Eving), *Gewinnung von Natriumbicarbonat und Salmiak gemäß dem Ammoniaksodaverfahren* nacheinander aus derselben Lsg. gemäß dem NH<sub>3</sub>-Sodaverf. nach D. R. P. 530 028, 1. dad. gek., daß man eine Mischung mehrerer leicht l. Salze (ausgenommen die Rhodanide) in der NH<sub>4</sub>Cl, NaCl u. NaHCO<sub>3</sub> enthaltenden Lsg. verwendet. 2. dad. gek., daß man als II. Salze Nitrate u. Nitrite gemeinsam verwendet. 3. dad. gek., daß man als II. Salze Formiate, Rhodanide u. Nitrate gemeinsam verwendet. 4. dad. gek., daß man als II. Salze Formiate, Rhodanide u. Nitrate gemeinsam verwendet. 5. dad. gek., daß man die bei der Gasreinigung erhaltenen, mehrere Salze, u. zwar vorwiegend Thiosulfate, enthaltenden Lsgg. mit NaCl u. NH<sub>4</sub>Cl sättigt u. dann in dem Verf. zur Bicarbonatherst. benutzt. (D. R. P. 534 212 Kl. 121 vom 24/12. 1924, ausg. 24/9. 1931. Zus. zu D. R. P. 530 028; vgl. vorst. Ref.)

DREWS.

**Soc. Elettrica ed Electrochimica del Caffaro** und **Achille Carughi** sowie **Carlo Paolini**, Italien, *Herstellung von Chlorkalk*. Nach der Abdest. des CCl<sub>4</sub> wird der Chlorkalk von dem in ihm enthaltenen W. durch Einw. von Vakuum u. Hitze befreit. Man arbeitet bei Temp. zwischen 30 u. 95°. Man kann auch das Gemisch von Chlorkalk u. CCl<sub>4</sub> bis zum Kp. des letzteren erhitzen, so daß das W. zusammen mit dem CCl<sub>4</sub> entfernt wird. (F. P. 39 034 vom 28/8. 1930, ausg. 26/8. 1931. It. Prior. 25/11. 1929. Zus. zu F. P. 654 149; C. 1929. I. 2682.)

DREWS.

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Herstellung von Calciumhypochlorit enthaltenden Bleichlaugen*. Das Cl u. die Kalkmilch werden nach Verdünnung mit großen Mengen des Endprod. in einer langen Rohrschlange miteinander in Berührung gebracht. Die Rohrschlange wird von der Fl. in der Richtung von oben nach unten durchflossen; sie besteht aus Porzellan, Glas, Pb oder einem anderen gegen Cl oder Hypochlorit widerstandsfähigen Material. Ihre Länge beträgt ca. 20 m bei einer lichten Weite von 25 mm. Die Rohrschlange kann gegebenenfalls gekühlt werden. Die aus der Rohrschlange kommende Fl. wird mittels einer Pumpe in einen mit Rührwerk versehenen Behälter gedrückt, in welchen einerseits frische Kalkmilch zugeleitet wird, während andererseits die Bleichfl. durch einen Überlauf abfließt. Das Endprod. ist frei von Chlorat. (F. P. 711 369 vom 16/2. 1931, ausg. 8/9. 1931.)

DREWS.

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Herstellung von verdünnten Bleichlösungen*. Man läßt Cl auf eine Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einwirken, wobei man 1—2 Mol Cl je Mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet. Das Cl wird so lange in die Lsg. eingeleitet, bis das erwähnte Verhältnis zwischen dem gebundenen Cl u. dem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erreicht ist. Die erhaltene Bleichfl. ist ohne weiteres verwendbar. (F. P. 711 370 vom 16/2. 1931, ausg. 8/9. 1931.)

DREWS.

A. de Carvalho, Brüssel, *Bleichen*. Man verwendet O<sub>3</sub> in vorzugsweise gasförmigem Zustand. (Belg. P. 355 916 vom 19/11. 1928, ausg. 31/5. 1929.) DREWS.

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

Ludwig Stuckert, *Systematische Untersuchung von Emails*. Wiedergabe von Unters.-Ergebnissen in dreidimensionalen Diagrammen. (Ceramic Age 18. 150—52. 181. Sept. 1931.) SALMANG.

Eichhorn, *Moderne Lauschaer Glasspinnerei*. Hinweis auf die Erzeugnisse der Fa. GEBR. QUECK, welcher es gelungen ist, Glasseide als Stoffe u. Tapeten zu verarbeiten. (Glas u. Apparat 12. 159—60. 4/10. 1931.) SALMANG.

F. Jochim, *Vergleichende Berechnungen von Regenerativkammern für Glasschmelzöfen*. (Glastechn. Ber. 9. 507—18. Sept. 1931. Frankfurt a. M.) SALMANG.

A. Russ, *Einfluß der Glasherstellung und -Verarbeitung auf seine Sprödigkeit*. Die Sprödigkeit von Gläsern verschiedener Wärmevergangenheit u. verschiedenen Geh. an Verunreinigungen wurde mit einem Pendelhammer bestimmt. Beim Abstehen von Bleiglas fällt die Schlagfestigkeit vom 2. bis zum 15. Tag stark um 18,5<sup>0</sup>%, bleibt dann bis zum 58. Tag verhältnismäßig konstant. Vom 1. zum 2. Tag stieg sie stark an. Im allgemeinen verhielten sich alle nicht bei hoher Temp. geblasenen Glasarten ebenso, die geblasenen Gläser wurden aber schlagfester. Kleine Unterschiede in der chem. Zus. konnten nicht Ursache der Unterschiede sein. Vorgenommene Krystallisationsproben zeigten, daß Auftreten von Krystallen nicht Ursache der Sprödigkeit sein konnte. Dagegen erwies sich das Verhältnis der im Glase vorhandenen Schlieren zu der Sprödigkeit als konstant. Deshalb ist nicht die Wärmevergangenheit, sondern die Homogenisierung eines Glases von Einfluß auf die Sprödigkeit. Auch die aus der Schmelze herrührenden Inhomogenitäten mindern die Schlagfestigkeit von Gläsern. Gläser mit steigender Zahl unaufgeschlossener Teilchen werden spröder. Steigende Schmelzdauer macht das Glas homogener u. fester. Schmelzen mit verschied. hohem Scherbenzusatz lassen die bekannte Tatsache erkennen, daß Gläser aus etwa 30—40% Scherben weniger spröde sind als reine Gemengeschmelzen u. Gläser mit hohem Scherbengeh. Hier ist nicht die verschied. lange Läuterung, sondern die Ausbildung u. Menge der Schlieren maßgebend. Gläser mit ausgeschiedenen Ca-Silicatkrystallen sind fester, solche mit Tridymitkrystallen weniger fest als klare Gläser. (Glastechn. Ber. 9. 481 bis 501. Sept. 1931. Weißwasser, O.-L., Osram G. m. b. H.) SALMANG.

Johannesöffler, *Untersuchungen über die Cerentfärbung*. I. Geringe Gehalte von Ce im Glase geben selbst in starken Verdünnungen noch Verfärbung im Tageslicht. Bei einem Geh. von 1% Ce hört diese Verfärbung auf, da die färbenden Strahlen nicht mehr bis in das Innere des Glases gelangen. Durch Zusatz anderer die ultravioletten Strahlen absorbierender Oxyde, z. B. PbO, wurde die Verfärbung, welche durch Bestrahlung mit einer starken Quarzlampe erzwungen wurde, verhindert. Bleifreie Gläser zeigten zwar die Verfärbung nicht, bedeckten sich aber oberflächlich mit einer bräunlichen Schicht. Durch Variation der Komponenten des Glassatzes wurde ermittelt, daß As die Ursache dieser Oberflächenfärbung war. Bei der Unters. anderer selten gebrauchten Glasbildner erwies sich Sb bei intensiver Bestrahlung als verfärbend, bei Sonnenlicht nicht, desgleichen W. SO<sub>3</sub> verfärbte nicht. Cerionen sind farblos, Ceriionen im Glase gelb. Letztere können O übertragen. Hierauf beruht die entfärbende Wrkg. auf Ferroionen. In Verss. im Laboratorium u. in der Hütte war 3-mal so viel CeO<sub>2</sub> als FeO nötig, um zu entfärben. Bei Zusatz von Salpeter konnte die CeO<sub>2</sub>-Menge verringert werden. Die Läuterung gelang mit NaCl u. noch besser mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As u. Sb mußten den Gläsern immer fern gehalten werden. Die geringen Restfärbungen ließen sich durch Überfärben mit geringen Mengen Ni oder Se entfernen. (Glastechn. Ber. 9. 501—06. Sept. 1931. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatsforsch.) SALMANG.

Wm. H. Swanger und Frank R. Caldwell, *Feuerfeste Spezialmaterialien zur Verwendung bei hohen Temperaturen*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1931. II. 2375 referierten Arbeit. (Brick Clay Record 79. 170—72. Sprechsaal 64. 772. 1931. Bureau of Standards.) SALMANG.

H. Trapp, *Über das Zirkonoxyd, seine Herstellung und Verwendung*. Es wird auf das alte betriebsmäßige Verf. des alkal. Aufschlusses von Zirkonsilicat, das zur Herst. von unreinem, nur für Emailzwecke dienendem ZrO<sub>2</sub> durchgeführt wurde, u. seine Nachteile verwiesen, u. danach werden Wege zur Herst. von alkalifreiem ZrO<sub>2</sub>, das auch für hochfeuerfeste Zwecke brauchbar ist, beschrieben. Die Verff. führen über

die Komplexoxalate des  $ZrO_2$  einerseits, der Alkalien u. der alkal. Erden andererseits, resp. über die doppelte Umsetzung des schwer löslichen Zirkonphosphates mit den Oxalaten der Alkalien u. des Ammoniums. Darauf wird das jetzt allein noch betriebsmäßig durchgeführte Verf. über die Sulfate des  $ZrO_2$ , dessen Prodd. allen Anforderungen entsprechen, dargelegt. (Metallbörse 21. 1516—17. 1565. 19/8. 1931. Berlin.) TRAPP.

**J. C. Witt**, *Die Entwicklung der Portlandzementfabrikation aus Hochofenschlacke*. (Chem. Bulletin 18. 202—03. Sept. 1931. Chicago, Universal Cement Co.) SALM.

**Hans Kühl**, *Zum Erhärtungsproblem des Portlandzementes*. Entgegnung zu TIPPMANN, C. 1931. II. 2043. (Zement 20. 887. 1/10. 1931.) SALMANG.

**Haegermann**, *Feinmahlung und Zementfestigkeit*. Stellungnahme zu WEISGERBER, C. 1931. II. 2042. (Tonind.-Ztg. 55. 1099—1100. 28/9. 1931.) SALMANG.

**S. Michelsen**, *Steinholz und Zementbeton*. Durch Verss. wird gezeigt, daß  $MgCl_2$ -Lauge auf Portlandzement stark einwirken kann. Solcher sollte also nicht oder unter Vorsichtsmaßregeln unter Steinholzboden verwendet werden. Kalkarmer Hochofenzement ist schon geeigneter. (Tonind.-Ztg. 55. 1068—70. 21/9. 1931.) SALMANG.

**Walter Marschner**, *Die Herstellung von meerwasserbeständigem Beton oder Mörtel*. Vf. berichtet über ein neues Verf., den Beton durch Zusatz von Phosphoriten, welche zur Klinkermahlung zugesetzt werden, zu verdichten. (Zement 20. 875. 24/9. 1931.) SALMANG.

**R. Feret**, *Vergleichende Untersuchung der Festigkeiten von Mörtel und Beton gegen Zug-, Biegungs-, Schub- und Druckbeanspruchungen und gegen Eindrücken*. Vf. unterscheidet 2 Gruppen von Festigkeiten, deren einzelne Arten unter sich proportional sind, nämlich die Druck- u. Schubbeanspruchungen u. die durch Eindrücken einerseits u. die durch Zug- u. Biegungsbeanspruchungen andererseits. Bei aus einem Zement hergestellten Betons, die sich nur durch einen Faktor unterscheiden, steigen Zug- u. Biegefestigkeit weniger rasch an als die Druckfestigkeit usw., u. zwar mit der  $\frac{2}{3}$  Potenz der letzteren. Sonst ist für Mischungen verschiedener Zus. das Verhältnis zwischen der ersten u. der zweiten Art dieser Festigkeiten ungefähr proportional zu demjenigen der verwendeten W.- u. Zementmengen. Die Nichtübereinstimmung der beiden Arten von Festigkeiten rührt von der unterschiedlichen Zus. der äußeren Schichten des Stabes u. des Kerns her u. auch von der verschiedenen Härtung dieser Schichten. Vf. hält die Biege- u. Zugfestigkeitswerte für wenig übereinstimmend mit den wirklichen Werten. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 180—92. 1930. Boulogne-sur-mer, Lab. d. Brücken u. Straßen.) SALMANG.

**Corning Glass Works**, übert. von: **William Chittenden Taylor**, Corning, V. St. A., *Gläser*, bestehend aus 70—82%  $SiO_2$ , etwa 4% Alkali (Na, K u./oder Li) u. mehr als 12%  $B_2O_3$ . Die Gläser sind durch hohe dielektr. Kraft ausgezeichnet. (A. P. 1 815 812 vom 11/5. 1926, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Bernhard Erber**, Wien, *Löcher, Capillarröhren o. dgl. in Gläsern*. In die mit Löchern o. dgl. zu versehende Glasmasse wird der Draht eines Metalles eingeschmolzen, welches, wie Messing, einen größeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als das Glas, u. der vor dem Einschmelzen nacheinander mit einer Schicht Talkum, Graphit o. dgl. u. eines Metalles bedeckt worden war, das wie Cu selbst oder dessen Oxyd leicht von dem geschmolzenen Glas gelöst wird. Nach genügender Abkühlung wird der Draht herausgezogen. (A. P. 1 815 146 vom 29/11. 1927, ausg. 21/7. 1931. Oe. Prior. 1/12. 1926.) KÜHLING.

**Basil Richard Bayne**, Arden, England, *Verfahren zur Herstellung von Mosaikglas*. Gefärbte, durchsichtige Glasstücke o. dgl. werden auf gefärbte oder nichtgefärbte durchsichtige Unterlagen mustergemäß aufgebracht u. festgebrannt. Event. werden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Glasstücken mit einem Lot für Glas, z. B. aus Pb u. Zn oder aus Pb u. Al ausgefüllt. Statt farbiger Glasstücke können auch Celluloidstücke genommen werden. (Aust. P. 23031/1929 vom 15/10. 1929, ausg. 11/11. 1930. E. Prior. 9/11. 1928. A. P. 1 813 901 vom 5/10. 1929, ausg. 14/7. 1931. E. Prior. 9/11. 1928.) BRAUNS.

**Stanley Arnold**, London, *Herstellung von Überzügen aus Glas*. Man treibt gepulvertes Glas mittels vorerhitzter Druckluft in eine Heizkammer, in der es geschmolzen wird, u. preßt es dann durch eine Düse in zerstäubter Form auf die zu überziehende Fläche. Der für das Verf. benötigte App. mit elektr. erwärmter Heizkammer ist an einer Zeichnung erläutert. (E. P. 348 187 vom 20/2. 1930, ausg. 4/6. 1931.) THIEL.



**Gustav-Paul Capart**, Frankreich, *Kunstglas*, gek. durch die Verwendung von künstlichen Harzen aus Formaldehyd-Harnstoff-Deriv., die gegen Ritzen u. W. unempfindlich werden, wenn man ihre Oberfläche mit einem gut haftenden Celluloselack u. einem kolloidalen Metall, z. B. Silber, oder einem entsprechenden, Metalloide enthaltenden, Überzug versieht. Schlägt man einen zweiten metallischen, auf galvanoplastischem Wege erzeugten Überzug darauf nieder, so erhält man Spiegel. (F. P. 683 033 vom 22/1. 1929, ausg. 5/6. 1930.) ENGEROFF.

**Lancegaye Safety Glass Ltd.** und **Neville Binsley Mattingley**, Wembley, England, *Verbundglas*, dad. gek., daß die Glasplatten auf je einer Seite mit einer Mischung von 12 Teilen *Nitrocellulose*, 2 Teilen Campher, 30 Teilen Methyläthylketon, 35 Teilen Äthylacetat, 15 Teilen A., 2 Teilen Benzocharz, gegebenenfalls mit einem Zusatz von Triacetin u. Benzylalkohol, bestrichen werden u. nach dem Trocknen mit einer dünnen Schicht *Acetylcellulose* unter Druck verpreßt werden. (E. P. 344 454 vom 6/12. 1929, ausg. 2/4. 1931.) ENGEROFF.

**British Celanese Ltd.**, London, *Verbundglas*. Die Klebstoffschicht besteht aus ein oder mehreren Kunstharzen (Harnstoff-Phenolformaldehyd, gegebenenfalls mit Diphenylol-Propanaldehyd), denen noch Weichmachungsmittel zugesetzt sein können. Celluloseacetat oder -nitrat werden in möglichst reiner Form in Lsg. mit einem Kunstharz auf die erste Harzschicht aufgebracht oder direkt mit der Klebstofflsg. vermischt. (E. P. 342 337 vom 28/10. 1929, ausg. 26/2. 1931. A. Prior. 2/11. 1928.) ENGEROFF.

**British Celanese Ltd.**, London, *Verbundglas*. Das Verf. besteht darin, daß die einzelnen Verarbeitungsstufen, das Reinigen u. Trocknen des Glases, das Aufbringen der Klebschicht in einem flüchtigen Lösungsm. u. die Verdampfung des letzteren in einem fortlaufenden Prozeß durchgeführt werden. Der Klebstoff, gegebenenfalls vermischt mit einem Cellulosederiv., besteht aus *künstlichen Harzen*, z. B. den Kondensationsprodd. des Phenols mit Aldehyden, Ketonen oder Furfurol, des Diphenylolpropan, des Toluolsulfonamids oder Xylolsulfonamids mit Formaldehyd, aus den Harzen, die durch Erhitzen von *Milchsäure* am Rückflußkühler gewonnen werden usw. Als Zwischenschicht wird ein gelöster *Celluloseester*- oder *äther* aufgebracht. Die dazu erforderliche Vorr. wird an Hand von Zeichnungen erläutert. (E. P. 342 458 vom 11/12. 1929, ausg. 26/2. 1931. A. Prior. 11/12. 1928.) ENGEROFF.

**N. I. Wolinkin**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Verbundglas*. Die eine Glasplatte wird zunächst mit einer Schicht aus Gelatine, Celluloid oder Acetylcellulose versehen, erwärmt, darauf auf die noch w. Schicht eine trockene, pulverförmige Mischung aus Phthalsäureanhydrid u. Glycerin gestreut u. durch Druck mit der zweiten Glasplatte verbunden. (Russ. P. 20 044 vom 28/12. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**Comp. Internationale des Industries Chimiques „Interchimic“**, Belgien, *Erzeugnis, um Glas vor dem Beschlagen und Regen zu schützen*, bestehend aus Cellulose oder ihren Derivv. mit 8—15% Glycerin oder 4—8% Nicotin (letzteres in der zweifachen Menge A. gel.) u. einer Mischung aus A., Tetrachloräthan, CCl<sub>4</sub> oder Aceton, Ae., Amylacetat. (F. P. 702 349 vom 18/9. 1930, ausg. 4/4. 1931. Belg. Prior. 28/9. 1929.) ENGEROFF.

**Werner Lüdke**, Stettin, *Künstliche mineralische Fäden u. dgl.* Lsgg. wasserlöslicher Silicate, denen gegebenenfalls Salze, wie Alkalialuminat, Mg(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Zinkammoniumdoppelsalze u. dgl., zugesetzt sind, die aber keine vorzeitige Koagulation verursachen dürfen, werden in h. Gase, organ. Fll., Lsgg. von Säuren, neutralen oder sauren Salzen hinein versponnen u. die entstandenen Fäden bzw. Bänder mit h. W. oder Dampf unter Druck stabilisiert. (E. P. 352 681 vom 13/6. 1930, ausg. 6/8. 1931.) KÜHLING.

**British Thomson-Houston Co., Ltd.**, London, übert. von: **Lawrence Eugene Barringer**, Schenektady, V. St. A., *Porzellan*. In den Rohstoffmischungen zur Herst. von Porzellan wird der gesamte Quarz u. ein Teil des Feldspats durch Pyrophyllit ersetzt. Die Erzeugnisse besitzen höhere dielektr. Eigg. u. sind haltbarer als in bekannter Weise hergestelltes Porzellan. (E. P. 352 763 vom 1/8. 1930, ausg. 6/8. 1931. A. Prior. 10/8. 1929.) KÜHLING.

**Norton Co.**, übert. von: **Richard H. Martin**, Worcester, V. St. A., *Hitzebeständige Stoffe*. Die aus beliebigen keram. Stoffen hergestellten hitzebeständigen Stoffe, wie Ofenziegel, werden mit einer Schicht bedeckt, welche als Hauptbestandteil ZrO<sub>2</sub>, ferner leichter schm. Stoffe, z. B. als Verunreinigungen des verwendeten ZrO<sub>2</sub> vor-

handenes oder gesondert zugefügtes MgO, SiO<sub>2</sub> o. dgl., W. u. gegebenenfalls in der Hitze nicht beständige Bindemittel, wie Dextrin, Leim u. dgl., enthält. Die hitzebeständigen Teile der Schicht sind fein gepulvert. Die Massen werden dann gebrannt, wobei die Außenschicht zusammenschmilzt. Die Hitzebeständigkeit der Erzeugnisse ist wesentlich größer als diejenige ungeschützter keram. Stoffe. (A. P. 1 818 903 vom 31/7. 1925, ausg. 11/8. 1931.) KÜHLING.

**Norton Co.**, übert. von: **Richard H. Martin**, Worcester, V. St. A., *Hitzebeständige Stoffe*. SiC enthaltende keram. Gegenstände werden mit Mischungen von W. u. feingepulvertem MgO u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedeckt u. gebrannt. Es bilden sich festhaftende Beläge, welche den SiC enthaltenden Grundkörper gegen die Einw. von starker Hitze schützen. (A. P. 1 818 904 vom 18/4. 1925, ausg. 11/8. 1931.) KÜHLING.

**Donald W. Ross** und **James M. Lambie**, Washington, V. St. A., *Hitzebeständige Gegenstände*. Wenigstens 70% SiO<sub>2</sub>, höchstens 6% Flußmittel u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Massen werden auf Temp. u. unter Bedingungen erhitzt, daß die Erzeugnisse wenigstens zu 40% verglast sind, geformt u. gebrannt. Die erhaltenen Gegenstände sind gegen fl. Schlacke u. Glasschmelzen sehr beständig. (A. P. 1 818 506 vom 11/7. 1928, ausg. 11/8. 1931.) KÜHLING.

**Carborundum Co.**, übert. von: **George J. Easter**, Niagara Falls, V. St. A., *Hitzebeständige Massen*. Zr enthaltende Stoffe werden, vorzugsweise im Lichtbogen, geschmolzen, gemahlen, geröstet, um alles vorhandene Zr in ZrO<sub>2</sub> zu verwandeln u. unter Zusatz von etwa 5—15% eines Flußmittels, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Rutil, Natriumsilicat o. dgl. bei etwa 1600° gebrannt. Die Erzeugnisse sind sehr gleichmäßig zusammengesetzt u. sehr feuerbeständig. (A. P. 1 816 006 vom 6/5. 1929, ausg. 28/7. 1931.) KÜHLING.

**Pure Oil Co.**, übert. von: **Martin B. Chittick**, Chicago, *Wasserfeste Bindemittel*. Eine Metallseife, z. B. Aluminiumstearat, wird in viel Mineral-, z. B. Paraffinöl, gelöst, der Lsg. ein oder mehrere Emulgierungsmittel, z. B. ein sulfoniertes Öl u. eine Ammoniumseife zugesetzt, das Ganze mit etwa der dreifachen Menge W. innig gemischt u. die erhaltene Emulsion zum Anmachen von Zement, Mörtel o. dgl. verwendet. (A. P. 1 814 292 vom 19/4. 1930, ausg. 14/7. 1931.) KÜHLING.

**Harry H. Potts**, Chicago, *Baustoffe*. Flüssige *Hochofenschlacke* wird in einen Strom von so viel k. W. geleitet, daß dessen Temp. nur um wenige Grade steigt. Es entsteht ein poriges, aber festes Erzeugnis, welches mit Zement u. der zum Abbinden erforderlichen Menge W. vermischt wird. Die Mörtel dienen zur Herst. von Tragwänden. (A. P. 1 816 988 vom 24/5. 1930, ausg. 4/8. 1931.) KÜHLING.

**W. S. Gray**, Reinforced concrete reservoirs and tanks. London: Concrete Pubns. 1931. 8°.  
10s. net.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**E. Deichmann**, *Wirtschaftsversuch zur Frage der Stickstoffdüngung auf Dauerweiden*. Im Durchschnitt der Versuchsjahre 1926—1930 lieferte 1 kg N-Dünger (Ammoniumsulfatpeter) einen Mehrertrag an jungem N-reichen Weidegras in Höhe von 22,2 kg Trockenmasse. (Landwirtschl. Jahrbch. 74. 123—79. 1931. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre.) W. SCHULTZE.

—, *Versuche mit Kalidüngern*. Beeinflussung der Qualität des Tabaks durch verschiedene Kalidünger (KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), die zum Teil auf kaligesätt. Böden verabfolgt wurden, u. Best. der chem. Zus. von Tabakblättern bei gesteigerter Kaligabe. Die Bodenrk. wurde durch keinen der angewandten Dünger wesentlich beeinflusst. (Report Connecticut agricult. Exp. Stat. 53. 207—15. 1929. Connecticut Agricultural Experiment-Station.) W. SCHULTZE.

—, *Düngemittel für Früchte*. Prakt. Angaben. (Fertiler 15. 453. 509. 569. 641. 669. 725. 16. 61. 93. 121.) GROSZELD.

**Franz Heiser**, *Beziehungen des verschiedenen Aufschlußgrades der Bodensilicate zur Höhe und Sicherheit der Ernteerträge, untersucht an 5 typischen Bodenarten*. Die mechan. Bodenanalyse nach KÜHN u. nach der Sedimentiermethode von WIEGNER liefern die Hauptunterlagen für die Charakterisierung von leichten u. schweren Böden. Die Böden mit hohem Geh. an feinsten Bodenteilen zeigten nach der Ernte höhere Werte für in HCl l. Kieselsäure als vor der Einsaat, während leichte Böden mit geringem Anteil an feinsten Fraktionen das Gegenteil zeigten. Zusammenhänge zwischen chem. Unters. (HCl-Aufschluß) u. geolog. Herkunft der Böden. (Wiss. Arch. Landwirtschaft.

Abt. A.: Pflanzenbau 7. 468—518. 10/9. 1931. Halle, Univ., Landwirtschaftl. Inst.) W. SCHULTZE.

**F. Stellwaag**, *Giftigkeit und Giftwert der Insekticide*. VII. Teil. *Grundlagen und besondere Methodik der Bestimmung des „Giftwertes“ im „Serienversuch“*. (VI. vgl. C. 1931. II. 1339.) Beschreibung der Technik des Serienvers. u. Hervorhebung seiner Unterschiede bzw. Vorteile gegenüber dem Einzelvers. (Ztschr. angew. Entomologie 18. 698—725. 1931. Neustadt/Hdt., Zoolog. Station.) GROSZFELD.

**Walter Buchmann**, *Die Gefahren der Thalliumpräparate*. Wie zahlreiche Vergiftungsfälle zeigen, ist bei der Abgabe von thalliumhaltigen Präparaten größte Vorsicht am Platze, vor allem auch bei I. G. Zelio-Paste mit einem Geh. von 2,33%  $\text{TlSO}_4$  u. I. G. Zeliokörnern mit 1,52%  $\text{TlSO}_4$ . (Ztschr. Desinfektion 23. 329—40. Prakt. Desinfektor 23. 275—86. Sept. 1931. Berlin-Dahlem.) GRIME.

**A. Selaw**, *Die Analyse von Bleiarsenat*. Vf. gibt Vorschriften für die Best. der Feuchtigkeit, der D., der Korngröße u. der Sedimentationsgeschwindigkeit in W. von Bleiarsenat. Zur Best. der Gesamt- $\text{As}_2\text{O}_5$  wird die Probe in wss.  $\text{NaOH}$  gel., die Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. mit  $\text{KJ}$  versetzt. Dann wird  $1/10$ -n. Thiosulfat bis zur Entfärbung der Lsg. zugesetzt, mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert u. unter Stärkezusatz mit  $1/10$ -n. J-Lsg. titriert. Die wasserlösliche  $\text{As}_2\text{O}_5$  wird durch 5 Min. dauerndes Kochen mit W. extrahiert. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 6—7. Sept. 1931. Pittsburg, Cal.) JUZA.

**L'Air Liquide, Soc. an. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Behandlung von Salzen, besonders von Düngesalzen*, die flüchtige Verbb. des  $\text{NH}_4$ , besonders kohlen-saure Verbb. des  $\text{NH}_4$ , enthalten, 1. dad. gek., daß diese Salze in noch feuchtem Zustande mit gegebenenfalls mit indifferenten Gasen verd.  $\text{SO}_2$  behandelt werden. — 2. dad. gek., daß das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw. die  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenden Salzgemische verwendet werden, die bei der Durchführung des Ammoniaksodaprozesses unter Verwendung von aus Dest.- oder Verbrennungsgasen hergestelltem  $\text{NH}_3$  erhalten werden, u. daß das bei der Durchführung des Verf. verwendete  $\text{SO}_2$  durch die gegebenenfalls im Trockenraum für das Düngemittel stattfindende Verbrennung des bei der Reinigung der betreffenden Gase anfallenden  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten wird. — Das entstehende  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  verflüchtigt sich während des Trocknens nicht, geht auch, wenigstens teilweise, in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  über. (D. R. P. 533 599 Kl. 16 vom 3/4. 1927, ausg. 18/9. 1931.) KÜHLING.

**Nautschni institut po udobreniju imeni J. W. Samoilowa und S. J. Wolfkowitzsch**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Mischdünger*. Ca-Cyanamid wird mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , gegebenenfalls in Mischung mit anderen Mineralsäuren, in Ggw. von Ammonium- bzw. Kaliumsulfat oder -phosphat zersetzt. (Russ. P. 20 102 vom 13/11. 1929, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Frank N. Moerk und Emily Q. Landreth**, Philadelphia, *Düngemittel*. N-haltige Stoffe, wie Abwasserschlämme o. dgl., werden verbrannt. Die entweichenden Gase werden mit einer absorbierenden Fl., z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gewaschen. Anschließend wird die Asche mit derselben Waschfl. behandelt. Sobald die Waschfl. eine genügende Konz. an Salzen aufweist, läßt man krystallisieren. (A. P. 1 820 920 vom 1/6. 1923, ausg. 1/9. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albrecht Schmidt**, Frankfurt a. M., **Adolf Steindorf**, **Wilhelm Staudermann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Mittel zur Bodenbehandlung*, gek. durch die Verwendung von Thioharnstoff oder von thio- oder dithiocarbaminsauren Salzen in Mischung mit anderen Düngemitteln. — Z. B. verwendet man folgende Mischungen:  $1/3$  Thioharnstoff u.  $2/3$  40%ig. Kali oder  $1/4$  Thioharnstoff,  $1/4$  Ammonnitrat,  $1/4$  Ammonphosphat u.  $1/4$  40%ig. Kali, sei es in Pulverform oder in Form einer dünnen Lsg. (D. R. P. 531 560 Kl. 451 vom 8/6. 1928, ausg. 12/8. 1931.) THIEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kaspar Pfaff**, **Michael Erlenbach** und **Robert Krämer**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Saatgutbeizmittel*, gek. durch den Geh. an Äthylen-Hg-Verbb. oder deren Substitutionsprodd., gegebenenfalls in Mischung mit anderen Fungiciden oder als Streck- oder Netzmittel geeigneten Stoffen. — Z. B. verwendet man für die Trockenbeizung ein Gemisch von 3,2 Teilen Äthylenquecksilberjodid mit 96,8 Teilen Talkum oder ein Gemisch von 4 Teilen Trichloräthylenquecksilberchlorid mit 96 Teilen Talkum. (D. R. P. 531 438 Kl. 451 vom 25/5. 1929, ausg. 10/8. 1931.) SARRE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff**, **Kaspar Pfaff**, Frankfurt a. M.-Höchst und **Paul Igler**, Hochheim a. M.), *Saatgut-beizmittel*. Abänderung des Gegenstandes des D. R. P. 512 951, dad. gek., daß hier mercurierte Arylarsinoxyde für den Zweck der Saatgutbeize Verwendung finden. — Z. B. ist das mercurierte 3-Nitro-4-oxyphenylarsinoxyd, p-Aminophenylarsinoxyd oder Phenylarsinoxyd (erhältlich durch direkte Mercurierung von Phenylarsinoxyd in Lösungsmm. mit einem Hg-Geh. von 52%) für NaB- u. Trockenbeize, auch für die Beize in Öl- oder Fettlsg. geeignet. (D. R. P. 531 783 Kl. 451 vom 1/5. 1926, ausg. 14/8. 1931. Zus. zu D. R. P. 512 951; C. 1931. I. 1812.) SARRE.

Rapport sur le fonctionnement de l'Institut des Recherches agronomiques pendant l'année 1930. Sceaux: Marcel Bry 1931. (502 S.) 8°.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Horace Freeman**, *Fortschritte im Rösten von sulfidischen Erzen*. Beschreibung einer Röstanlage zwecks Röstens von Pyriten, insbesondere von Nebenprodd. aus der Flotation. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1931. No. 230. 715—25. Juni.) EDENS.

**Bernhard Neumann**, **Walther Langer** und **Gotthard Köhler**, *Die chemischen Vorgänge bei der oxydierenden, sulfatisierenden und chlorierenden Röstung*. I. *Die Oxydation der Sulfide von Kupfer, Eisen, Zink, Blei und Silber mit trockner Luft*. Um ein übersichtliches Bild darüber zu bekommen, welche Umsetzungen im Röstgut bei steigender Temp. vor sich gehen, werden auf dem Wege der Beobachtung der therm. Effekte die eintretenden chem. Umsetzungen beim Röstvorgang verfolgt; u. zwar werden die beim Erhitzen auftretenden positiven oder negativen Wärmetönungen, die beim Vorhandensein einer Umsetzung eintreten, gemessen. Im 1. Teil der Arbeit wird die Oxydation von Cu<sub>2</sub>S, CuS, FeS, FeS<sub>2</sub>, ZnS, PbS u. Ag<sub>2</sub>S mit trockner Luft verfolgt. Bzgl. der einzelnen auftretenden Umsetzungen u. den dazugehörigen Temp. muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Erzbergbau, Erzaufbereit. Metallhüttenwesen (Ergänzungsheft zu Metall u. Erz) 1. 55—62. Juni 1931. Breslau, Inst. Chem. Techn. T. H.) EDENS.

**Bernhard Neumann** und **Walther Langer**, *Die chemischen Vorgänge bei der oxydierenden, sulfatisierenden und chlorierenden Röstung*. II. *Die Oxydation der Sulfide mit feuchter Luft bzw. Wasserdampf*. (I. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Unters. mit trockner Luft wird über die Aufnahme von Erhitzungsgeschwindigkeitskurven zwecks Erfassen der bei Umsetzungen auftretenden Wärmetönungen bei Oxydation von Sulfiden mit feuchter Luft bzw. mit Wasserdampf berichtet. Es zeigt sich, daß ganz trockner überhitzter W.-Dampf sich wie ein indifferentes Gas verhält u. ganz ohne Einw. ist. Es werden wieder die Sulfide Cu<sub>2</sub>S, CuS, FeS, FeS<sub>2</sub> u. ZnS untersucht. — Im Anschluß wird noch über Verss. berichtet, welche Veränderungen der Sulfide beim Erhitzen in einer O<sub>2</sub>-freien Atmosphäre auftreten. (Arch. Erzbergbau, Erzaufbereit. Metallhüttenwesen (Ergänzungsheft zu Metall u. Erz) 1. 63—68. Juni 1931. Breslau, Inst. Chem. Techn. T. H.) EDENS.

**Bernhard Neumann**, **Walther Langer** und **Gotthard Köhler**, *Die chemischen Vorgänge bei der oxydierenden, sulfatisierenden und chlorierenden Röstung*. III. *Die chlorierende Röstung der Sulfide von Kupfer und Silber*. (II. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Verss. über die oxydierende u. sulfatisierende Röstung von Sulfiden in trockner u. feuchter Luft bzw. W.-Dampf, wird auf die chlorierende Röstung eingegangen, wobei die Umsetzungen der Sulfide des Cu u. Ag näher untersucht werden. Das Auftreten von SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl u. freiem Cl beim chlorierenden Rösten wird erörtert. Es zeigt sich, daß die chlorierende Röstung schon bei Temp. von ungefähr 350° möglich ist; der chlorierenden Röstung geht stets eine sulfatisierende voraus, d. h. die Mitwrgk. von O<sub>2</sub> oder Luft ist für den chlorierenden Röstprozeß unbedingt erforderlich. (Arch. Erzbergbau, Erzaufbereit. Metallhüttenwesen (Ergänzungsheft zu Metall u. Erz) 1. 69—73. Juni 1931. Breslau, Inst. Chem. Techn. T. H.) EDENS.

**Franz Wever** und **Werner Jellinghaus**, *Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Eisen-Chrom*. Nach einer kurzen Besprechung bisheriger Arbeiten über das System Fe-Cr wird über Verss. an Schmelzen mit Cr-Gehh. zwischen 5,8 u. 75,6% berichtet, an denen Gefügeunters., Feinstrukturbest., therm. Analysen, dilatometr. Unters. u. Leitfähigkeitsbest. durchgeführt werden. An Hand der Verss. wird festgestellt, daß im System Fe-Cr aus der festen Lsg. sich eine Verb. FeCr mit 48,22% Cr mit

sehr geringer Geschwindigkeit bildet. Die Verb. vermag sowohl Fe als auch Cr im Überschuß zu lösen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 143—47. 1931.)

EDENS.

**Albert Krüger**, *Über die Widerstandsfähigkeit des Chromstahls gegen Alkalilösungen*. Vorl. Mitt. Vf. hat Unterss. an Cr-Stählen durchgeführt u. gefunden, daß dieselben gegen Laugen der verschiedensten Art auch bei Kochhitze, ferner gegen  $H_2O_2$  u.  $Na_2S$  beständig sind u. daher für analyt. Zwecke eine empfindliche Lücke auszufüllen vermögen. (Chem.-Ztg. 55. 335. 2/5. 1931.)

EDENS.

**Roland Wasmuth**, *Die Ausscheidungshärtung des Eisens durch Titan*. Durch Aufstellung von Anlaßthermen der Brinellhärte, elektr. Leitfähigkeit, Remanenz u. Koerzitivkraft bei Anlaßtemp. zwischen 400 u. 900° bei verschiedener Anlaßdauer bis 60 Stdn. an Fe-Ti-Legierungen wird festgestellt, daß Ti dazu befähigt ist, im Eisen Ausscheidungshärtung hervorzurufen, wobei aber bei den techn. bedeutungsvollen niedrigen Ti-Geh. bis etwa 3% Ti eine zusätzliche Legierung mit einem 3. Element erforderlich ist. Der Einfluß von Si, Mn, Cr, Ni, Al u. C auf die Fähigkeit der Ausscheidungshärtung wird untersucht: Si u. Ni begünstigen sie, wobei Si etwa 2- bis 3-mal so stark wie Ni wirkt; Mn, Cr u. Ni zeigen keine prakt. verwendbare Wrkg.; C dagegen vermindert infolge Bldg. eines unl. Titancarbides die Härtung. Ferner wird auch noch der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Abschrecken vor dem Anlassen untersucht, wobei festgestellt wird, daß mit sinkender Abkühlungsgeschwindigkeit eine deutlich sinkende Härtungsfähigkeit verbunden ist. Steigende Gehh. an Ti oder Ausscheidungshärtung fördernde Elemente verschoben die krit. Abkühlungsgeschwindigkeit zu geringeren Geschwindigkeiten. Zum Schluß werden noch einige Angaben über die Festigkeitseigg. verschiedener Typen ausgehärteter Ti-Stähle gemacht. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 45—56. Juli 1931. Essen, Mitt. Vers.-Anst. Firma FRIEDR. KRUPP A.-G.)

EDENS.

**Herbert Müller**, *Die Einsatzhärtung. Eine Zusammenfassung neuerer Forschungsergebnisse*. Die für die Praxis des Einsatzhärtens wesentlichsten neueren Forschungsergebnisse werden zusammengestellt u. krit. beleuchtet. Nach einer Besprechung der Einsatzstähle u. des Einflusses des Ausgangswerkstoffs u. der Beimengungen auf ihr Verh. wird auf die Einsatzmittel, gasförmige u. fl., eingegangen. Außerdem werden die zweckmäßigsten Wärmebehandlungen ermittelt: die günstigste Einsatztemp. liegt zwischen 850 u. 900°; die Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Einsetzen ist zur Vermeidung der Bldg. von Zementitmaschenwerk u. Grobkörnigkeit möglichst hoch zu wählen; als günstigste Nachbehandlung wird Kernhärtung, Glühung unterhalb  $A_1$  mit anschließender Schalenhärtung festgestellt, wobei Korngröße, Zementitform, Übergang u. Spannung die günstigsten Werte annehmen. Gefügebilder ergänzen die Unterss. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 57—62. Juli 1931. München.)

EDENS.

**E. Schmid und G. Wassermann**, *Über die Walztextur von Cadmium*. Röntgenograph. Unters. an kaltgewalztem Cd. Das Ergebnis wird als Polfigur der Basis wiedergegeben. Die große Ähnlichkeit mit der Walztextur des Zn ist deutlich zu erkennen. Die Ebene Blechnormale — Querrichtung ist frei von Basisloten, während die Ebene Blechnormale — Walzrichtung am dichtesten belegt ist. Das Maximum der Belegungsichte, das beim Zn etwa 20° von der Blechnormalen entfernt liegt, tritt beim Cd-Blech in einem Winkelabstand von etwa 30° auf. Diese Verschiebung bedingt, daß beim Cd die Blechebene prakt. frei von Basislagen ist. Die für die Entstehung der Textur von Zn gegebene Deutung besteht auch beim Cd zu Recht. Bei den geringen Unterschieden spielt möglicherweise die beim Cd auftretende Rekrystallisation eine Rolle. (Metallwirtschaft 10. 735—36. 18/9. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.)

TRÖMEL.

**Selma F. Hermann und Frank T. Sisco**, *Die Wirkung von einigen Legierungselementen auf das Gefüge und die Härte von Aluminiumbronzen*. Zu Al-Bronzen mit 8—12% Al werden je 1—5% Fe, Ni, Mn, Co u. Si legiert. Eingehende metallograph. Unterss. u. Best. der Korngröße u. der Härte. Ni unterdrückt die charakterist. Verzwilligung der  $\alpha$ -Körner. Es tritt ein neuer Bestandteil auf, der wahrscheinlich eine Nickel-Aluminiumverb. ist. Mn wirkt wie eine Vermehrung des Al-Geh., ruft also eine Verschiebung des binären Gleichgewichtes hervor. Bei mehr als 5% Mn tritt ein neuer Bestandteil auf. Die Härte wird sehr beträchtlich gesteigert. Im allgemeinen verringert Mn die Größe des Einzelkorns. Fe vergrößert ebenfalls, aber nur nach Abschrecken, die Neigung zur Zwillingbildung des  $\alpha$ -Mischkristalls. Bei 5% tritt ein neuer Bestandteil auf. Die Werte für die Härte sind etwas regellos, aber im allgemeinen tritt

eine Steigerung ein. Die bemerkenswerteste Eig. der Kobalt-Aluminiumlegierungen ist, daß Co wie eine Verminderung des Al wirkt. Das Gleichgewicht wird also im entgegengesetzten Sinne wie durch Mn verschoben. Bei 1% tritt eine neue Komponente auf. Si beeinflusst die Gleichgewichte sehr stark. Die Legierung mit 5% Si ist sehr brüchig, mit 1% Si zeigt sie große Härte. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 262—83. Dayton, Ohio, u. New York, U. S. Army Air Corps.)

TRÖMEL

**Horace C. Knerr**, *Abschrecken von Alcladblech in Öl*. Die Korrosionsbeständigkeit von Alcladblech wird viel weniger beeinflusst, als die von Duraluminium. Beim Abschrecken in einem guten Öl, wie es für die Stahlhärtung gebraucht wird, tritt keine ungünstige Beeinflussung auf. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 487—93. Philadelphia, Pa.)

TRÖMEL

**W. Kuntze**, *Vergleich der Meßergebnisse verschiedener Versuchsarten, wie Zugfestigkeit, Härte, Dehnung, Einschnürung, Falt-, Biege-, Verdrehungsziffern, Schwingungsfestigkeit, Kerbschlagprobe usw.* Die bei verschiedenen Vers.-Arten ermittelten konventionellen Kennziffern können in einer empir. Beziehung zueinander stehen, wenn sie wie Zugfestigkeit u. Eindruckhärte annähernd dieselbe Eig. eines Werkstoffes kennzeichnen. Bei Gütezahlen, die gänzlich verschiedene Eigg. zum Ausdruck bringen, sind naturgemäß solche Beziehungen unmöglich. Alle Eigg. bauen sich indessen auf gemeinsamen Grundwerten auf, deren Best. durch die Prüfmethode versucht werden muß. Fließwiderstand u. Trennwiderstand ergänzen sich bei allen Beanspruchungsverhältnissen zu komplexen Gütezahlern. Mit Hilfe dieser beiden Grundbegriffe läßt sich z. B. der Begriff der Schwingungsfestigkeit in eine prakt. verwendbare Formel kleiden u. manche schwer verständlichen Eigg. des Kerbschlagvers. aufklären. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 1—8. 1930. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.)

TRÖMEL

**W. Herold**, *Vergleich der Meßergebnisse verschiedener Versuchsarten, wie Zugfestigkeit, Härte, Dehnung, Einschnürung, Falt-, Biege-, Verdrehungsziffern, Struktur, Textur usw.* Zwischen der stat. Festigkeit u. der Dauerfestigkeit ergibt sich die Beziehung  $\sigma_D = -a\sigma^2 + b\sigma$ . Dabei kann  $\sigma$  die Bruchfestigkeit, die Fließgrenze oder das Mittel aus beiden bedeuten. Die Berechnung liefert bei Verwendung dieser drei Größen annähernd gleiche Werte. Zur Reißfestigkeit besteht die Beziehung  $\sigma_D = 0,25\sigma_R$ . Die Höhe der Faktoren  $a$  u.  $b$  ist von den Legierungszusätzen abhängig. Die Dauerfestigkeit kann aus den Werten des Zugvers. nicht berechnet werden. Die Ursache wird in dem verschiedenen Reinheitsgrad der Stähle gesucht, so daß die dynam. Materialprüfung nicht durch ein anderes Verf. ersetzt werden kann. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 9—17. 1930. Wien.)

TRÖMEL

**G. Cook**, *Vergleich der Ergebnisse von Zug-, Torsions- und Biegeversuchen*. Dehnungsmessungen bei Beanspruchung auf Torsion u. auf gleichmäßige Biegung an elast. Werkstoffen, sowie an einem dickwandigen Zylinder unter Innendruck, lassen darauf schließen, daß die üblichen Berechnungsverf. die Spannungen mit genügender Genauigkeit ergeben. Bei einander entsprechenden Zug-, Torsions-, Biege- u. Innendruckbelastungen wird die Elastizitätsgrenze bei Flußstahl nicht bei gleichen Werten erreicht. Vers. lassen vermuten, daß Flußstahl an der Elastizitätsgrenze in einem metastabilen Zustand ist, der von der Spannungsverteilung abhängt, daß dagegen die Spannung während des plast. Fließens, das unmittelbar der Störung des elast. Zustandes folgt, ungefähr in allen Fällen dieselbe ist. Monelmetall u. Nickel zeigen diese Erscheinungen nicht. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D 26—30. 1930. London, Univ. Kings College.)

TRÖMEL

**J. Bartel**, *Zusammenhang zwischen den Deformationserscheinungen in der Zug- und Biegeprobe*. Bei der Biegeprobe tritt der Bruch nicht an den Orten größter linearer Verlängerungen ein, sondern in dem Stabelement, das durch die Deformation den größten Flächeninhaltszuwachs erfährt. Beim Zugvers. läßt sich dieser Zuwachs aus der Einschnürung ermitteln. Zur Erzielung vergleichbarer Werte müssen die Stababmessungen dem Ähnlichkeitsgesetz entsprechen. Es ist möglich, durch die Best. des Zuwachswertes aus dem Zugvers. die Biegevorschriften in Einklang zu bringen mit den Qualitätszahlen des Zugvers. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D 31—36. 1930. Budapest.)

TRÖMEL

—, *Über die Prüfung der mechanischen Abnutzung*. Bei Abnutzungsvers. auf der DORRY-Maschine wurde das Gußeisen der Schleifbahn durch weichere Stoffe ersetzt. Bei der Prüfung solcher Stoffe, in deren Grundmasse wenige härtere Körner eingelagert

sind, wurde der Einfluß der Schleifbahn geringer. Die Eigg. der Schleifbahnwerkstoffe ändern sich mit der Zeit. Bei der Vers.-Anordnung mit Sandpapier als Schleifmittel wird mit gutem Erfolg eine Sandpapierbahn benutzt, die unter der Probe entlanggeführt wird, so daß jede Stelle nur einmal den zu prüfenden Stoff berührt u. der Schleifstaub abgeführt wird. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 81—85. 1930. Kopenhagen, Dän. Staatsprüfungsanst.) TRÖMEL.

**A. K. Zaitzew**, *Ein neues Verfahren der unterteilten Abnutzungsprüfung von Metallen*. Unterss. an Eisenbahnschienen ergaben, daß es mit Teilverss. für gleitende, trockene Reibung u. für Zermürbung mit rollenden Kugeln möglich ist, die Eignung von Schienen hinsichtlich ihres Abnutzungswiderstandes festzustellen. Die Aufgaben für Vereinheitlichungsarbeiten bei diesen Prüfungen werden entwickelt. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen. Gruppe D. 86—94. 1930. Leningrad, Polytechn. Inst.) TRÖMEL.

**M. Fücksel**, *Über Verschleißbarkeit der Werkstoffe bei trockener Reibung*. Die Verschleißkennzeichen, die äußeren Verschleißkräfte u. Werkstoffeigg. als innere Gegenkräfte werden besprochen. Die verschiedenen Prüfgeräte u. Prüfverf. werden besprochen, die Vers.-Anordnungen festgelegt u. mit den Ergebnissen aus dem Betrieb u. den Prüfstandverss. verglichen. Die Aufnahme der Verschleißprüfung in die Lieferbedingungen ist heute noch nicht gerechtfertigt. Zusammenstellung des Schrifttums seit 1864. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 95—112. 1930. Berlin, Reichsbahnzentralamt.) TRÖMEL.

**M. Spindel**, *Mechanische Abnutzung*. Ob beim Verschleiß vorwiegend Verformung oder Abreißen von Teilchen stattfindet, hängt vom Werkstoff u. von der Beanspruchung ab. Beim Rollen von Rad auf Schiene entsteht wirksamer Verschleiß nur durch die Gleitkomponente. Derartige Verschleißprüfungen müssen bei gleitender Reibung mit verschiedenen Anpreßdrücken u. Gleitgeschwindigkeiten erfolgen. Selbst theoret. können stat. Festigkeitswerte mit Verschleißwiderstand nicht übereinstimmen, ebenso nicht Ergebnisse verschiedenartiger Verschleißprüfverf. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 113—18. 1930. Wien, Materialversuchsanst. d. Österr. Bundesbahnen.) TRÖMEL.

**A. K. Zaitzew**, *Eine Universalabnutzungsprüfmaschine*. Besprechung der verschiedenen Faktoren, von denen der Abnutzungsvorgang an den Oberflächen zweier sich berührender Körper abhängt. Als Werkstoff für die Gegenseiben hat sich Manganstahl mit 12% Mn u. 1% C als geeignet erwiesen. Die Maschine des Vf. gestattet Verss. mit gleitender Reibung (trocken u. mit Schmierung), Abschleifverss. auf Schmirgelleinen, Einschnittverss. u. Zermürbungsverss. mit rollenden Kugeln. (Erste Mitt. Neuen Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe D. 119—26. 1930. Leningrad, Polytechn. Inst.) TRÖMEL.

**P. Ludwik**, *Kerb- und Korrosionsdauerfestigkeit*. Mitteilung der Ergebnisse von vergleichenden Zug-, Härte-, Dauerbiege-, Kerbdauer- u. Korrosionsdauerverss. an verschiedenen Al-Legierungen, Tombak, Messing, Bronzen, legierten u. unlegierten Stählen u. Gußeisen. Die Kerbdauerbiege- u. Kerbdauerverdrehverss. werden an Stäben mit Rundkerbe u. mit Bund durchgeführt. Bei den Korrosionsdauerverss. wurde der Probestab unter Luftzutritt mit Meerwasser berieselt. Der Höchstwert der Korrosionsschwingungsfestigkeit nach  $10^7$  Biegeschwingungen betrug bei Leichtmetallen 7 kg/qmm u. bei den Stählen nur 14 kg/qmm. Durch Vergütung konnte die Korrosionsdauerfestigkeit nicht wesentlich erhöht werden. Der Korrosionsdauerbruch verlief bei Rein-Al u. bei Weicheisen meist intragranular. (Metall-Wirtschaft 10. 705—10. 11/9. 1931. Wien, Vers.-Anst. d. Techn. Hochsch.) TRÖMEL.

—, *Erdungsfrage und Metallkorrosion*. Im Anschluß an die Ausführungen von KAPPELMAYER (C. 1931. I. 1161) werden die Korrosionsmöglichkeiten in verschiedenen Leitungen diskutiert, wobei festgestellt wird, daß die hier u. dort beobachteten Zerstörungen von Leitungen usw. nicht durch Radioströme, gedrosselte Netzströme oder induzierte Ströme verursacht worden sind, sondern meist auf äußere oder innere Korrosion zurückzuführen sind. (Metall-Wirtschaft 10. 393—94. 15/5. 1931.) EDENS.

**Alfred Schwarz**, Montclair, V. St. A., *Verarbeitung sulfidischer Erze*. Die gemahlene Erze, besonders Zinkerze, werden mit einem Reduktionsmittel, besonders Kohle, einem Bindemittel, wie Stärkekleister, u. einem Verteilungsmittel, wie gekörnter Schlacke, gemischt, im Luftstrom verbrannt u. mit Dampf behandelt, der zweckmäßig hinter der Verbrennungsstelle in die entstandenen Dämpfe von Metall u. oxyd. Schwefel-

verbb. geleitet wird. Es entstehen Metallsulfate, welche gegebenenfalls in bekannter Weise weiter verarbeitet werden. (A. P. 1814062 vom 19/9. 1928, ausg. 14/7. 1931.) KÜHLING.

**Metallges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Theodor Lang**, Urdingen), *Abrösten von Erzen in Drehrohröfen*, bei dem das Erz u. die Rösluft im Gegenstrom zueinander geführt werden, 1. dad. gek., daß ein Teil der Röstgase vor dem Aufgabende des Röstgutes aus dem Ofen in den Gasabzug abgeführt u. in den restlichen Röstgasstrom gleichzeitig Frischluft in regelbarer Menge eingeleitet wird. — 2. dad. gek., daß der Abzug der Röstgase an mehreren auf der Länge des Ofens verteilten Stellen erfolgt. — Es werden Sinterungen vermieden, welche einen geregelten Dauerbetrieb verhindern. (D. R. P. 532 899 Kl. 40a vom 6/10. 1928, ausg. 11/9. 1931.) KÜHLING.

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Reduktion von mit festen Brennstoffen gemischten Rohmaterialien im Drehrohröfen*, dad. gek., daß die Beschickung u. die Reaktionsgase im Gleichstrom durch den Ofen geleitet werden, u. daß dabei die in den Ofen eingeführte Luftmenge so geregelt wird, daß einerseits die Hauptmenge der aus der Beschickung austretenden Reduktionsgase im Ofen selbst verbrennt, u. andererseits am Austragende schwach oxydierende, neutrale oder etwas reduzierende Gasverhältnisse herrschen. — Da die Verbrennung der Reduktionsgase stark exotherm verläuft, so bringt sie meist die für die Durchführung des Prozesses erforderliche Wärme auf. (D. R. P. 534 011 Kl. 40a vom 19/4. 1928, ausg. 21/9. 1931.) KÜHLING.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **Earl Hamlin Bunce**, Palmerton, V. St. A., *Reduktion von Zinkerzen*. Mischungen von 65—35% gemahlenem Zinkerz u. 35—65% Kohlepulver werden in stetigem Betriebe mit der erforderlichen Menge W. u. gegebenenfalls einem Bindemittel, wie Sulfitablauge, gemengt, zu Stücken gepreßt, verkocht u. unter möglichster Vermeidung von Abkühlung in senkrechten Öfen mit Heizmänteln, durch welche Feuerungsgase strömen, auf Reduktionstemp. erhitzt. (E. P. 353 371 vom 29/12. 1930, ausg. 13/8. 1931. A. Prior. 30/12. 1929.) KÜHLING.

**Frans Martin Wiberg**, Falun, Schweden, *Reduktion von Erzen mittels Kohlenoxyd*. Die zu reduzierenden, vorherhitzten Erze befinden sich in einer Reihe hintereinandergeschalteter u. miteinander verbundener senkrechter Retorten, durch welche das Reduktionsgas entweder stets in gleicher oder abwechselnd in entgegengesetzter Richtung geleitet wird. Die fertig reduzierten Behälter werden jeweils entfernt u. durch frisch gefüllte ersetzt. Das Gas wird, nachdem es eine Reihe von Behältern durchströmt hat, zum Teil abgezogen, zu CO regeneriert u. dem ersten Behälter wieder zugeführt, der Rest des Gases dient zunächst noch zur Vorred. von Erz, u. wird dann zwecks Erhitzung des Erzes verbrannt. (E. P. 352 580 vom 23/4. 1930, ausg. 6/8. 1931. Schwed. Prior. 6/7. 1929.) KÜHLING.

**Western Electric Co. Inc.**, New York, übert. von: **Roger Verden Wilson**, La Grange, V. St. A., *Blankglühen eiserner Gegenstände*. Die Gegenstände werden in bedeckte Gefäße gebracht, in welchen dicht unterhalb des Deckels ein Träger angeordnet ist, auf dem Kupferschnitzel u. leicht brennbare Metalle, wie Mg u. Al ruhen. Diese binden den nach dem Erhitzen auf Glühtemp. im Behälter zurückgebliebenen, sowie den beim Erkalten einströmenden O<sub>2</sub>. (A. P. 1 815 691 vom 31/10. 1928, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Nils Gustaf Elfstrom**, Fagersta, Schweden, *Blankglühen von Metallen, besonders Eisen und Stahl*. Das Blankglühen bzw. -erhitzen erfolgt in Kammern in einem Strom von Hochofengas, Generatorgas o. dgl. Die Gase werden vor dem Eintritt in die Heizkammern über glühende Kohle geleitet, deren Temp. dem gewollten Geh. der Gase an CO u. CO<sub>2</sub> angepaßt wird. Auch die Erhitzungstemp. der Metalle wird je nach der beabsichtigten Kohlung, Entkohlung oder Vermeidung einer Veränderung des Geh. an C geregelt. Das Durchleiten der Gase wird fortgesetzt, bis die geglühten Metalle auf 180° abgekühlt sind. (E. P. 352 677 vom 10/6. 1930, ausg. 6/8. 1931.) KÜHLING.

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, übert. von: **Paul V. Brower**, New York, *Kohlen von Metallen, besonders Eisen und Stahl*. Die zu kohlenenden Metalle werden in geschlossenen Gefäßen bei Temp. von etwa 900° u. entsprechenden Drucken mit Gemischen von CO<sub>2</sub> u., zweckmäßig, einheitlichen KW-stoffen, wie Propan, oder Gemischen von KW-stoffen, wie Leuchtgas oder Naturgas erhitzt. (A. P. 1 817 345 vom 19/7. 1927, ausg. 4/8. 1931.) KÜHLING.

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, übert. von: **Paul V. Brower**, New York, *Kohlen von Metallen, besonders Eisen und Stahl*. Das Kohlen erfolgt in geschlossenen Gefäßen mittels Mischungen von zweckmäßig einheitlichen KW-stoffen, wie Propan



bzw. KW-stoffgemischen, wie Leucht- oder Naturgas u. Wasserdampf. Die Gasdampfmischungen werden beim Durchleiten der KW-stoffe durch W. von geeigneter Temp. gewonnen u. enthalten ungefähr gleiche Raunteile KW-stoffgas u. Wasserdampf. Geeignete Temp. sind 850—950°. Überkohlen der Metalle wird leicht vermieden. (A. P. 1 817 407 vom 19/7. 1927, ausg. 4/8. 1931.) KÜHLING.

**International Nickel Co., Inc.**, New York, übert. von: **Francis Brien Coyle**, Jersey City, V. St. A., *Eisen*. Mischungen von mehr als 60% Stahl, mehr als 12% Koks u. Abfallteilen werden geschmolzen, die Schmelze abgezogen u. mit 2,5—7% einer Mischung von Si u. 1—5% Ni, sowie gegebenenfalls einem Reduktionsmittel behandelt. Das entstehende, Ni u. Si enthaltende Graueisen besitzt eine Zugfestigkeit von mehr als 50 000 Pfund je Quadratzoll. (E. P. 352 510 vom 4/1. 1930, ausg. 6/8. 1931. A. Prior. 5/1. 1929.) KÜHLING.

**Robert Abbott Hadfield**, Westminster, England, *Schussichere Stahlplatten*. Weniger als 1, z. B. 0,35—0,6% C, weniger als 2, z. B. 0,25—1,5% Mo, weniger als 4, z. B. 0,25—3% Mn, u. weniger als 3, z. B. 0,25—2,5% Si enthaltende Stahlliegierungen werden gegossen, die Gußstücke h. zu Platten ausgewalzt, geglüht, bei 875—900° nacherhitzt, abgeschreckt, von neuem auf niedrigere Temp. erhitzt u. langsam abgekühlt. (E. P. 352 548 vom 12/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) KÜHLING.

**John H. Deppeler**, Werhawken, V. St. A., *Thermitstahl*. Bei der Herst. von Stahl auf aluminotherm. Wege werden die Bedingungen so gewählt, daß die Erzeugnisse 0,55—0,8% Mn, 0,2—0,4% C u. 0,01—1% Al enthalten. Letztere besitzen hohe Festigkeit bei genügender Duktilität u. sind für Schweißzwecke sehr geeignet. (A. P. 1 815 052 vom 17/4. 1929, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Frogés et Camargue**, Paris, *Elektrolytische Gewinnung von reinem Aluminium aus Legierungen des Aluminiums mit weniger elektropositiven Komponenten*, 1. dad. gek., daß die Elektrolyse bei Temp. durchgeführt wird, die oberhalb des F. sowohl der die Anode bildenden Legierung des Al als auch des Elektrolytbad, aber unterhalb des Punktes liegen, bei dem das Al vollkommen geschmolzen ist, das sich an der oberhalb der Anode aufgehängten Kathode niederschlägt. — 2. dad. gek., daß die Arbeitstemp. etwa bei 600° liegt. — Als Anoden dienen z. B. Legierungen von 86—93% Al u. 7—14% Si bzw. 50—80% Al u. 20—50% Cu, als Elektrolyt eine Mischung von 45% KCl u. 55% wasserfreiem AlCl<sub>3</sub>. (D. R. P. 533 374 Kl. 40c vom 24/4. 1928, ausg. 16/9. 1931. F. Prior. 9/11. 1927.) KÜHLING.

**Westinghouse Lamp Co.**, Pennsylvanien, übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloomfield, V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung hochschmelzender Metalle*, besonders Tantal. Doppelhalogenide der zu gewinnenden Metalle, wie K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>, werden in geschmolzenen Alkalihalogeniden, besonders NaF, KF oder Mischungen von beiden gel. u. elektrolysiert. Die abgeschiedenen Pulver werden nacheinander mit W., verd. HNO<sub>3</sub>, W., A. u. Ä. gewaschen, im Vakuum getrocknet, zu Stücken gepreßt u. gesintert. (A. P. 1 815 054 vom 4/5. 1928, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Vereinigte Aluminiumwerke Akt.-Ges.**, Lautawerk, *Durch thermische und mechanische Nachbehandlung vergütbare Aluminiumlegierungen*, gek. durch einen, 1% nicht überschreitenden Geh. von Nb, Ta, Protaktinium, Zr, Ti, U allein oder in Kombination. — Die Festigkeit u. Dehnbarkeit der genannten Legierungen werden durch die Nachbehandlung verbessert. (D. R. P. 533 635 Kl. 40d vom 17/8. 1923, ausg. 16/9. 1931.) KÜHLING.

**S. & T. Metal Co.**, übert. von: **Robert Jay Shoemaker**, Chicago, *Bleilegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Pb geringe Mengen Ca, Cd, Al u. gegebenenfalls Hg. Die Ggw. des Al verhindert das Auslaugen des Ca beim Umschmelzen. Die Legierungen sind härter als Pb, aber nicht spröde; beständig gegen zerstörende Einww. u. zur Herst. von Kabelhüllen, Sammlerplatten u. dgl. geeignet. (A. P. 1 815 528 vom 2/12. 1929, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Scovill Mfg. Co.**, übert. von: **William B. Price**, Waterbury, V. St. A., *Kupferlegierungen*. Die Legierungen bestehen aus 80—85% Cu, je 1—2½% Al u. Ni u. der an 100% fehlenden Menge Zn; sie sind gegen hohe Temp. beständig, neigen nicht zu Rissebildg., besitzen hohe Festigkeit u. lassen sich bei niederen Temp. u. mit geringerem Arbeitsaufwand zu Röhren, Stäben u. dgl. verarbeiten als andere Legierungen des Cu. (A. P. 1 815 071 vom 16/4. 1931, ausg. 21/7. 1931.) KÜHLING.

**Heinrich Neuhaus**, Völklingen, *Thermische Behandlung von mit einem Metallüberzug versehenen Blechen* zwecks Diffusion des Überzuges in die Grundlage mit Hilfe

eines Induktionsstromes, dad. gek., daß die Blechplatte zu einem Zylinder gebogen wird, dessen Stoßkanten sich elektr. leitend berühren u. daß der so geformte Zylinder als Sekundärstromkreis zu einem Erzeugerstromkreis geschaltet wird. — Der Abstand zwischen Blechzylinder u. Primärspule wird durch Führungsteile zweckentsprechend geregelt, Blechzylinder u. Spule gegebenenfalls auch in axialer Richtung gegeneinander verschoben. (D. R. P. 533 180 Kl. 48b vom 26/10. 1929, ausg. 9/9. 1931.) KÜHLING.

**Carl A. Ganser**, Hartford, V. St. A., *Cadmiumbeläge*. Die in üblicher Weise auf elektrolyt. Wege hergestellten Beläge werden unmittelbar nach ihrer Entfernung aus dem Elektrolytbade in die stark verd. Lsg. einer oxydierenden Säure, wie HNO<sub>3</sub>, getaucht, wobei die Cadmiumbeläge starken Glanz annehmen. Sobald das geschehen ist, werden die Gegenstände aus dem Säurebade entfernt, mit k. W. gewaschen u. getrocknet. (A. P. 1 816 837 vom 14/3. 1930, ausg. 4/8. 1931.) KÜHLING.

**Grasselli Chemical Co.**, übert. von: **George Lutz** und **Leon R. Westbrook**, V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung von Metallen*. Den Elektrolyten werden geringe Mengen alkylierter Sulfosäure des Naphthalins, deren Alkylsubstituenten mehr als 2 C-Atome enthalten, oder ihrer wasserlöslichen Salze zugesetzt. Die Zusätze bewirken die Entstehung harter, dichter u. glänzender Metallbeläge. (A. P. 1 818 229 vom 23/2. 1928, ausg. 11/8. 1931.) KÜHLING.

**Grasselli Chemical Co.**, übert. von: **Leon R. Westbrook**, Cleveland, V. St. A., *Cadmiumbeläge auf Metallen*. Die Beläge werden elektrolyt. hergestellt u. als Elektrolyte Lsgg. verwendet, welche neben Cd(CN)<sub>2</sub> bzw. Mischungen von anderen Salzen des Cd u. Alkalicyaniden einen glanzverstärkenden Stoff, wie ein Salz des Ni oder Cr, u. eine Carbon- oder Sulfosäure von Amino- oder Oxynaphthalinen enthalten. (A. P. 1 818 179 vom 23/2. 1928, ausg. 11/8. 1931.) KÜHLING.

**Rudolf Auerbach**, Probstdeuben, und **Wilhelm Steinhorst**, Leipzig, *Herstellung eines Rostschutzüberzuges auf Eisen und Stahl aus Legierungen von Cd u. Zn*, dad. gek., daß der Überzug, bestehend aus 20—60% Cd u. 80—40% Zn, in schmelzfl. Zustände durch Eintauchen oder Spritzen der Gegenstände aufgebracht wird. — Die Überzugslegierungen verkrusten nicht, wie reines Zn, u. können im Gegensatz zum reinen Cd oder sehr cadmiumreichen Legierungen auf therm. Wege aufgebracht werden. (D. R. P. 533 579 Kl. 48b vom 8/4. 1928, ausg. 16/9. 1931.) KÜHLING.

**Kaspar Winkler**, Schweiz, *Rostschutzüberzugsmittel*, erhalten durch Anrühren von Flugasche von der Pyritabrostung mit Firnis. Das Prod. dient auch zum Anstreichen von Mauerwerk. (F. P. 711 514 vom 13/2. 1931, ausg. 11/9. 1931. Schw. Prior. 14/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Wild** und **Christoph Beck**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herabsetzung bzw. praktischen vollständigen Verhinderung der korrodierenden Wirkung salzsäurehaltiger Gase und verdünnter Lösungen auf siliciumreiche Eisenlegierungen*, dad. gek., daß den Lsgg. oder Gasen Stickoxyde in freier oder gebundener Form zugesetzt werden. Es wird z. B. bei einer 15%ig. HCl enthaltenden wss. Lsg. durch Zusatz von etwa 3% Stickstoff in Form von Nitraten oder HNO<sub>3</sub> jeder Angriff auf die genannten Legierungen vermieden. (D. R. P. 533 105 Kl. 12 g vom 9/7. 1926, ausg. 8/9. 1931.) HORN.

[russ.] **Michail Fedorowitsch Ortin**, Mechanische Erzanreicherung. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (377 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] **I. N. Maslenitzki**, Reduzierendes Rösten von Eisenerzen. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (47 S.) Rbl. 1.80.

## IX. Organische Präparate.

**Dow Chemical Co.**, Midland, Michigan, übert. von: **Mark E. Putnam**, Midland, *Entfernen von flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen aus wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren*. Die bei der Halogenierung organ. Verb. erhaltenen wss. Lsgg. von Halogenwasserstoffsäuren werden mit akt. Kohle behandelt. Man erhält auf diese Weise z. B. reine HCl. Zweckmäßig läßt man die entsprechende Fl. durch ein Filter von akt. Kohle fließen. (A. P. 1 822 372 vom 27/5. 1929, ausg. 8/9. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Oxydation von organischen Verbindungen*. Es wurde gefunden, daß selenige Säure u. Selensäure ausgezeichnete Oxydationsmittel für Methyl- oder Methylengruppen, die an arom. Ringe bzw. Ringssysteme gebunden sind, darstellen; diese Gruppen werden ohne Angriff der Ringe selbst

in Aldehyd-, Carboxy- oder Ketogruppen übergeführt. Z. B. werden 244 Teile 2-Methylbenzanthron, 170 Teile selenige Säure u. 1000 Teile W. im Autoklaven 4 Stdn. auf 230—240° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt u. der Rückstand mit W. gewaschen; derselbe besteht aus *Benzanthron-2-aldehyd* u. Se. Der Aldehyd wird mit Hilfe eines organ. Lösungsm. vom Se getrennt; er bildet gelbe Krystalle, die sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe lösen, u. ist ein wertvolles Ausgangsprod. für die Farbstoffherst. In ähnlicher Weise wird aus 6-Methylbenzanthron *Benzanthron-6-aldehyd*, aus 5-Methylnaphthanthrachinon (erhältlich durch Kondensation von 1-Methylnaphthalin mit Phthalsäureanhydrid u. Ringschluß der so erhaltenen Methylnaphthoylbenzoesäure durch Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) *Naphthanthrachinon-5-carbonsäure* (umkrystallisiert aus Trichlorbenzol gelbe Nadeln) oder unter milderen Rk.-Bedingungen *Naphthanthrachinon-5-aldehyd*, aus 2-Benzylanthrachinon *2-Benzoylbenzanthron* (umkrystallisiert aus Eg. gelbe Nadeln), aus 1,5-Dibenzoyl-2,6-dimethylnaphthalin *1,5-Dibenzoylnaphthalin-2,6-dicarbonensäure* (umkrystallisiert aus Eg. blaßgelbe Nadeln) erhalten. (E. P. 347 743 vom 31/1. 1930, ausg. 28/5. 1931.) R. HERBST.

**Franz Nozicka**, Wien, *Verfahren zur photochemischen Oxydation organischer und anorganischer Verbindungen* durch Bestrahlung in Ggw. von Sauerstoff u. unter dem Einfluß eines Katalysators vom Anthrachinontypus, dad. gek., daß man die Katalyse unter Mitbeteiligung andersartiger Katalysatoren vor sich gehen läßt. Z. B. werden 30 l handelsübliches *Reintoluol* mit 0,4% Anthrachinon versetzt. Unter das Toluol werden 5 l Kalk-W. unterschichtet. Luftstickstoff wird aus dem Rk.-Gefäß verdrängt, O<sub>2</sub> eingeleitet u. das Gefäß Sonnen- oder Tageslicht ausgesetzt. Nach einiger Zeit bildet sich eine Calciumbenzoatlg., die eingedampft u. mit HCl angesäuert wird. Es fällt reine *Benzoessäure* aus, die z. B. ohne weiteres zur Herst. von Natriumbenzoat für Genußzwecke verwendet werden kann. Wird der Lauge vor dem Unterschichten unter das Toluol z. B. 0,01% Kupfersulfat u. 0,01% Wismutnitrat zugesetzt, so findet eine Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit um etwa 60% statt. Als Hilfskatalysator kann auch Kohle, Bolus alba oder unglasierter Ton verwendet werden. Nach einem anderen Beispiel findet die Herst. von Fettsäure aus in Benzol gel. Paraffinöl in Ggw. von Anthrachinon, Natronlauge u. Metallsalzen, z. B. Urannitrat, Vanadinsäure u. Eisensulfat statt. *Lepidin* wird in Bzl. gel. u. in Ggw. von Anthrachinon u. einchoninsaurem Eisen zu Cinchoninsäure u. insbesondere zu *2-Oxychinolin-4-carbonsäure* umgesetzt. Aus *Chromisulfat* wird in Ggw. von Anthrachinon- $\alpha$ -sulfonsäure u. gekörnter Kohle *Chromsäure* gebildet. *Monochlorbenzol* wird aus Bzl. gewonnen, welches mit 0,5% Anthrachinon u. 0,05% Eisenoxyd versetzt wurde, dem verd. HCl unterschichtet u. in der Sauerstoffatmosphäre belichtet ist. (D. R. P. 526 195 Kl. 12 g vom 27/10. 1929, ausg. 3/6. 1931. Oe. Prior. 19/10. 1929.) HORN.

**N. V. „Electro“** Zuurstof- en Waterstoffabriek, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung adsorbierender, hochmolekularer Produkte durch katalytische Polymerisation und/oder Kondensation von Acetylen*, dad. gek., daß die Kontaktmittel durch Zusatz geringerer Mengen von fein verteiltem Mg aktiviert werden. — 2. Daß Acetylen über erhitztes Cu, Ni, Fe oder deren Oxyde bzw. über Mischungen dieser Substanzen, denen kleine Mengen Mg zugesetzt sind, geführt wird. — 3. Daß Acetylen über erhitztes, kleine Mengen Mg enthaltendes Cupren geführt wird. (D. R. P. 534 118 Kl. 12 o vom 8/1. 1929, ausg. 23/9. 1931. Holl. Prior. vom 9/1. 1928.) DERSIN.

**National Aniline & Chemical Co. Inc.**, übert. von: **Chauncey Allan Lyford**, New York, *Gewinnung von Alkohol aus Schmelzen mit alkoholischem Alkali*, z. B. mit Benzanthron oder Chlorbenzanthron, durch Zusatz von wenig W. zu der Schmelze u. durch Abdestillieren des A. in Form eines 92—95%ig. A. (A. P. 1 824 610 vom 1/12. 1928, ausg. 22/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Hermann Cehme**, Kalk bei Köln, *Abtrennung von Äthylenglykol oder seinen Homologen aus wässrigen CaCl<sub>2</sub>- oder MgCl<sub>2</sub>-haltigen Lösungen*. Dieselben werden unter Anwendung von Rührwerken oder anderen mechan. Mitteln im Vakuum durch Erhitzen bis ca. 170° vorkonzentriert, wobei hauptsächlich W. übergeht, u. alsdann bei 250—400° weiterdest. Diese hohen Temp. sind erforderlich, um die vermutlichen Additionsverb. des Äthylenglykols mit CaCl<sub>2</sub> bzw. MgCl<sub>2</sub> zu zersetzen; überraschenderweise findet bei diesen Temp. eine Zers. des Äthylenglykols durch Einw. der genannten Salze nicht statt, wenigstens nicht in beträchtlichem Umfange. Das Verf. kann kontinuierlich ausgeführt werden u. liefert in diesem Falle eine Ausbeute von 97% an Äthylenglykol. Eine Modifikation des Verf. besteht darin, daß das bei der Vorkonzentration bis 170° erhaltene Salzgemisch vor

der weiteren Dest. mit zusätzlichem h. Äthylenglykol verrührt wird. (E. P. 352 651 vom 24/5. 1930, ausg. 6/8. 1931.) R. HERBST.

**British Industrial Solvents Ltd.**, London, **Karl Wiesler**, Hedon und **Arthur Maurice Peake**, London, England, *Verfahren und Apparatur zur Herstellung von Acetaldehyd aus Athylalkohol*. A.-Dampf wird mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> enthaltenden Gasmischen, wie Luft, bei höheren Temp. über geeignete Katalysatoren unter Zugabe von W.-Dampf, der infolge seiner hohen spezif. Wärme als Temperaturregler bei der exothermen Rk. wirkt, geleitet. Die anzuwendenden Temp. variieren mit dem Katalysator, so wird zweckmäßig mit Cu bei 420—450°, mit Ag bei 450—500° u. mit Ag- oder Cu-Vanadat bei 360—400° gearbeitet. Der Katalysator kann in Form fein verteilten Metalles auf Trägern verwendet werden, wie z. B. Asbest oder Bimsstein. Ebenso kann auch Ag- oder Cu-Draht, vorzugsweise in Form von Drahtnetzen zur Anwendung gelangen; besonders sind Späne dieser Metalle eine geeignete Anwendungsform. Die O<sub>2</sub>-Menge im Rk.-Gemisch kann kleiner, gleich oder größer als die zur Oxydation des A. theoret. erforderliche Menge sein. Die bei dem Verf. anfallenden Abgase werden als Verdünnungsgase bei der Rk. wiederverwendet. Als Ausgangsprod. kann verd. A., der dann gleichzeitig die Quelle für den W.-Dampf darstellt, gebraucht werden. Die Vorr. zur Ausübung des Verf. wird an der Hand von Zeichnungen näher erläutert. (E. P. 353 071 vom 17/4. 1930, ausg. 13/8. 1931.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Aldehyden und Ketonen*. 1,2-KW-stoffoxyde oder Mischungen derselben mit 2,3-KW-stoffoxyden werden bei Temp. zwischen 200 u. 450°, insbesondere 280—360°, bei vermindertem, gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, gegebenenfalls in Mischung mit inerten Gasen, wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, über Katalysatoren geleitet, die aus einem oder mehreren Halogeniden oder Oxyhalogeniden eines Erdalkalimetalls, gegebenenfalls in Mischung mit Aktivatoren oder stabilisierenden Mitteln oder mit Katalysatoren, wie sie in E. P. 331185 erwähnt sind, bestehen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise CaF<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>, Mg-Oxychlorid, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaJ<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> oder die entsprechenden Salze des Sr, Mg oder Be; sie können in Verb. mit Trägern oder gemischt mit metall., mineral. oder keram. Materialien, wie Bimssteinmehl, Ton, Kieselgur, Graphitmehl, Glaspulver, verwendet werden. Als Nebenprodd. werden neben den *gesätt. Aldehyden* u. *Ketonen ungesätt. Aldehyde* u. *Äther* erhalten. Z. B. wird BaBr<sub>2</sub> auf 350° in einem Luftstrom erhitzt u. in einer Kugelmühle mit dem halben Gewicht Kieselgur gemischt u. sodann zu Körnern geformt. Mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 g pro l des Katalysators u. Stunde werden über diesen Katalysator bei 330—350° Dämpfe von Propylenoxyd geführt. Das kondensierte Rk.-Prod. besteht zu ca. 55% aus *Propionaldehyd* u. ca. 25—30% aus *Aceton*. Aus einer Mischung von ca. 50% *Isobutylenoxyd*, 20% *1,2-Butylenoxyd* u. 30% *2,3-Butylenoxyd* wird in analoger Weise ein Kondensat erhalten, das zu 55% aus *Isobutyraldehyd* u. *n-Butyraldehyd* besteht u. außerdem *Methyläthylketon* u. *ungesätt. Aldehyde* u. *Alkohole* enthält. (E. P. 354 388 vom 10/5. 1930, ausg. 3/9. 1931. **Zus. zu E. P. 331 185; C. 1930. II. 2572.**) R. HERBST.

**Henry Dreyfus**, London, *Konzentrieren von verdünnten aliphatischen Säuren*, insbesondere von konz. *Essigsäure*, durch Extraktion mit einem Äther eines einwertigen Phenols, z. B.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Naphtholmethyläther*, *-äthyläther*, *-propyläther* oder *-isopropyläther*, bei 15—20° oder auch bei höheren Temp. Als weitere Äther sind genannt  $\beta$ -*Naphthol-p-tolyläther*, *Phenolphenyläther*, *Kresolkresyläther* u. a. (E. P. 354 198 vom 2/5. 1930, ausg. 3/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Cellulose Acetate Silk Co. Ltd.** und **Denis Hayes**, Lancaster, *Konzentrieren von Essigsäure und anderen niedermolekularen Fettsäuren* durch Dest. in Ggw. von *Methylenchlorid*. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere aus W. u. die untere aus Methylenchlorid besteht. Z. B. wird dabei aus einer 40%ig. Essigsäure eine 99%ig. Säure gewonnen. (E. P. 352 585 vom 24/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Elko Chemical Co.**, übert. von **Carl L. Masters**, Nitro, West Virginia, *Herstellung von organischen Carbonsäurechloriden* durch Behandlung des Säureanhydrids mit SOCl<sub>2</sub> nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \end{array} > \text{O} + \text{SOCl}_2 = 2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{SO}_2$$

102 Teile *Essigsäureanhydrid* werden mit 119 Thn. SOCl<sub>2</sub> bei 20—25° zu *Acetylchlorid* umgesetzt. (A. P. 1 819 613 vom 7/5. 1928, ausg. 18/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Laux**, Uerdingen), *Herstellung aromatischer Amine* durch Red. der entsprechenden Nitro-

verb. mit Fe, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 515 758 an Stelle der dort verwendeten wss. Al-Salzlsgg. wss. Lsgg. von Salzen anderer drei- oder vierwertiger Metalle verwendet. — Als solche kommen die Salze des Cr, der seltenen Erdmetalle, sowie des Ce u. Th in Betracht. Z. B. läßt man *Nitrobenzol* zu einer wss. Lsg. von  $\text{CeCl}_3$ , in der sich Fe-Späne befinden, unter Rühren zulaufen, worauf in üblicher Weise reduziert u. das *Anilin* aus dem Rk.-Gemisch abgeschieden wird. Zurück bleibt ein  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  von leuchtend brauner Farbe. Verminderung der zuzusetzenden Menge  $\text{CeCl}_3$  führt zu einem violetten  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . — Bei der Red. von *o-Nitrotoluol* mit Fe in Ggw. einer wss.  $\text{LaCl}_3$ -Lsg. zu *o-Toluidin* erhält man ein blauschichtig rotes u. von *p-Nitrochlorbenzol* mit Fe in Ggw. einer wss.  $\text{DiCl}_3$ -Lsg. zu *p-Chloranilin* ein dunkelbraunrotes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . (D. R. P. 516 999 Kl. 12q vom 16/2. 1927, ausg. 29/1. 1931. Zus. zu D. R. P. 515 758; C. 1931. I. 1827.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Julius Laux, Uerdingen), Herstellung aromatischer Amine. (D. R. P. 518 929 Kl. 12q vom 16/2. 1927, ausg. 21/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 515 758; C. 1931. I. 1827 [früheres Zus.-Pat. D. R. P. 516 999; vorst. Ref.]. — C. 1929. II. 2937 [E. P. 314 573].) SCHOTTLÄNDER.

Albert Hempel, Leipzig-Oetzsch, Herstellung von Phenolen. Das Verf. des A. P. 1 808 722 (C. 1931. II. 1348) wird in der Weise abgeändert, daß die in Ggw. von Phenol erfolgende Alkalischnmelze des *benzolsulfonsauren Na* in einem dampfbeheizten geschlossenen Kessel bei Anwesenheit indifferenten Gase unter vermindertem Druck stattfindet. Dadurch wird die Schmelzdauer abgekürzt, ohne daß die Ausbeute an *Phenolat* sinkt. (A. P. 1 820 274 vom 7/7. 1930, ausg. 25/8. 1931. D. Prior. 9/4. 1929.) NOUVEL.

Henry Dreyfus, England, Herstellung von Phenolen. Halogenierte arom. Kwfstoffe werden mit W.-Dampf über auf 300—400° erhitze Katalysatoren geleitet. — Z. B. leitet man die Dämpfe von *Chlorbenzol* u. W., zweckmäßig unter Zusatz von Diphenyloxyd, über mit  $\text{CuCl}$  getränkten u. auf 320—380° erhitzten Bimsstein. Dem abgekühlten Kondensat wird *Phenol* u.  $\text{HCl}$  mit  $\text{NaOH}$  entzogen u. das unveränderte *Chlorbenzol* in den Prozeß zurückgeführt. In ähnlicher Weise werden *Chlortoluol* u. *Chlorxytol* in *Kresol* u. *Xylenol* umgewandelt. — Die Darst. von *Naphthol* durch Hydrolyse von *Chlornaphthalin* in Ggw. von  $\text{NaCl}$  erfolgt am besten im Autoklaven unter Druck. — Als Katalysatoren sind geeignet  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ , die Oxyde des  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ca}$ , ferner  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  u.  $\text{BaCl}_2$ . Die Rk. kann unter gleichzeitigem Einleiten von Luft,  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$  stattfinden. (F. P. 709 184 vom 12/1. 1931, ausg. 4/8. 1931. E. Prior. 21/3. 1930.) NOUVEL.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

Wilhelm Ostwald, *Vollkommenes und unvollkommenes Grau*. Vf. legt zunächst dar, daß die seit 200 Jahren bestehende Sitte, alle Farben durch Mischung der drei „Grundfarben“ Gelb, Rot, Blau, die im Farbtonekreise in Abständen von je 120° angeordnet sind, herzustellen, abwegig ist, da sich nicht die wahren Komplementär-farben gegenüberstehen u. nicht reine, sondern durch Weiß oder Schwarz getrübe Mischungen entstehen. Diese Feststellungen werden durch mathemat. Ableitungen am richtigen Farbtonekreis (Gelb, Kreß, Rot, Veil, Ultramarinblau, Eisblau, Seegrün, Laubgrün) bewiesen. Die Schwierigkeit, ein neutrales, bei Tages- u. Abendlicht gleiches Grau zu erhalten, beruht auf der Tatsache, daß Farbmischungen aus zwei oder drei Farbstoffen das Licht nur teilweise zurückwerfen, da ihr Spektrum „Schluckbänder“ zeigt; demgemäß herrscht z. B. bei Lampenlicht das Rot, bei Tageslicht das Grün vor. Gute Graus, z. B. aus einem neutralen Schwarz, verschlucken das Licht gleichmäßig über das Spektrum u. sind daher stets gleich. Solche Grau nennt Vf. „vollkommene“ Grau, die anderen „unvollkommene“. Bei Anwendung von vier oder fünf Mischfarben überschneiden sich die Schluckzonen, so daß das Grau dem vollkommenen nahekommt. Bei bunten Farben, die ja auch alle einen bestimmten Graueh. haben, liegen die Verhältnisse ähnlich. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 315—18. Sept. 1931.) FRIEDE.

Fred. Grove-Palmer, *Egale, echte Farben auf Viscosegeweben*. Bekanntlich zeigt Viscose vom Fabrikationsprozeß her Ungleichmäßigkeiten, die das Erzielen egaler Eärbungen sehr erschweren. Bei direkten Farbstoffen erzielt man gute Resultate, wenn man bei etwa 65° u. mit möglichst wenig Glaubersalz färbt; ist Seide zugegen, so ist peinlichst die Verwendung von  $\text{NaCl}$  zu vermeiden, weil sonst leicht braune Flecke entstehen. Andererseits wird auch geraten, mit sehr viel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

bei 35° zu beginnen u. nach rund 1/2 Std. auf 80° zu gehen; grobe Fehler in der Weberei oder Wirkerei können von substitutiven Farbstoffen selten ausgeglichen werden. Mercerisierte Baumwolle färbt sich tiefer als Viscose, was bei tiefen Tönen durch viel Glaubersalz ausgeglichen werden kann. Bei Mischfarben ist ein Zusatz von Türkischrotöl, *Tetracarnit*, Pyridin oder Ölemulsion ratsam. Nach einem histor. Überblick über die Echtfärberei geht Vf. auf die Küpfenfärbung von Viscose oder Viscose + Baumwolle über; zur Schonung der Viscose hat man hier mit Pottasche oder mit einer „Puffer-substanz“, z. B. β-Naphthol, zu arbeiten. Vf. zählt dann geeignete Küpfenfarben auf: *Anthrene-Brilliant Green 2G, 4G, -Olive R, -Red G2B, -Brown RA, -Navy Blue fine, -Black RP, -Blue RCX, 5G, -Orange RC*; von der NATIONAL ANILIN CO.: *Carb-anthrene-Yellow G, -Blue GCD, BCS, DR, -Violet RR, -Black B; Caledonfarben: Caledon-Yellow G, 3G, 5R, -Goldorange G, -Orange 2RT, -Brilliant Orange 4R, -Red 5G, 2G, BN, 5B, FF, -Red Violet 2RN, -Brilliant Purple 2R, 2RB, -Purple R, -Violet BN, -Blue 3G, GCD, RC, R, 3RK, -Jade Green, G, -Green B, G, 2G, RC, -Brown B, G, R, -Olive R*. Ist Acetatsäure anwesend, so darf die Färbetemp. 75° nicht überschreiten. Im Jigger tritt merkwürdigerweise die Entglänzung von Acetat nicht ein, allgemein wirkt Na-Carbonat milder als NaOH; noch unschädlicher ist NH<sub>3</sub>, das daher bei Zweifarbeneffekten auf Viscoseacetat verwandt wird. Viscose-Baumwollmischungen bieten im allgemeinen keine Schwierigkeiten, bei Kupferseide läßt man vorteilhaft das Glaubersalz ganz fehlen u. gibt an Färbezeit u. Temp. zu. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 485—90. 3/8. 1931.)

FRIEDEMANN.

**Ray Cottrell**, *Vermehrte Anwendung von Stapelfaser bringt dem Färber und Ausrüster neue Aufgaben*. Stapelfaser bedarf einer besonders sorgfältigen Reinigung, da sie vom Spinnprozeß her viel Mineralöl zu enthalten pflegt. Um Geweben aus Stapelfaser besseren Seidenglanz zu verleihen, nimmt man sie durch ein Bad mit 0,25% Ameisensäure. Beim Färben hat man darauf zu achten, daß Stapelfaser mehr Farbstoff annimmt als Baumwolle; man beginne bei 50° ohne Glaubersalz u. gehe erst nach etwa 1/4 Stde. auf 80° unter gleichzeitiger Zugabe von Salz. (Textile World 80. 1179—81. 26/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

—, *Das Drucken von Kunstseide*. Die starke Quellung von Kunstseide in W. macht beim Druck besondere Maßnahmen gegen ein Verlaufen der Farben notwendig. Man behandelt zu diesem Zwecke die Seide mit Al-Acetat, das aber völlig frei von anorgan. Säuren u. überschüssiger Essigsäure sein muß; die Anwendung bas. Al-Acetats ist nicht ratsam, da sie zu unregelmäßiger Abscheidung von Al(OH)<sub>3</sub> führen kann. Um die Kunstseide nicht zu schwächen, ist die Verwendung von anorgan. Säuren in der Druckpaste zu vermeiden, doch sind auch organ. Säuren nicht ungefährlich; sehr gut geeignet ist nur Milchsäure. Die Verdickung muß ohne scharfe Mittel entfernbar sein; *Gummi arabicum, British Gum, Traganth* u. gut aufgeschlossene Stärken sind geeignet. Bei Beizenfarben muß die Beize frei von anorgan. Säuren u. arm an organ. Säuren sein. Küpfendrucke haben mit Pottasche zu erfolgen. Die Dämpfung soll ohne hohen Überdruck bei 100—105° erfolgen. (Textile Recorder 49. Nr. 578. 63—65. 15/5. 1931.)

FRIEDEMANN.

**L. Mac Kirdy**, *Das Färben und Appretieren von Baumwollcords*. Die gesenkte Rohware wird mit einem l. Öl u. Soda oder mit einem Malzpräparat entschlichtet u. gereinigt, mit Na-Hypochlorit gebleicht u. auf dem Jigger oder der Kufe gefärbt. Es kommen fast nur direkte u. Schwefelfarben in Frage. Nach dem Färben werden die Cords gebürstet, geschoren u. mit Wachsmischungen (*Bienenwachs* mit *Carnauba-* oder mit *Paraffinwachs*) zwecks Erhöhung des Glanzes gewachst. (Textile Recorder 48. No. 575. 57—59. 15/2. 1931.)

FRIEDEMANN.

—, *Neue Entwicklungen in Kunstseidefarbstoffen*. Arbeiten über das Färben verschiedener Kunstseiden sowie neuere hierauf bezügliche Patente sind besprochen. (Rayon Record 5. 509—13. 4/9. 1931.)

SÜVERN.

**A. Iwanow**, *Lojewer Ton als Basis für die Herstellung von Buntfarben*. Die Lojewer Tone geben mit bas. Anilinfarbstoffen sehr intensiv gefärbte u. ziemlich beständige Farben vom Typ der Kalkfarben. (Maler-Ztschr. [Maljarnoe Djelo] 1931. Nr. 3. 62—63.)

SCHÖNFELD.

**M. L. Borodina** und **M. A. Sharow**, *Gewinnung von Bleiweiß aus den Cerussiterzen*. Aus Bleicarbonat-Erzen u. Konzentraten mit 66—67% Pb ließen sich ohne techn. Schwierigkeiten Bleiweiß u. Mennige gewinnen. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] 1931. Nr. 3. 60—61.)

SCHÖNFELD.

**G. Draeger**, *Einiges über seltenere braune Farben und Farbstoffe*. Allgemeine Angaben über Gewinnung u. Eigg. von Sepia u. braunen Farblacken. (Farbe u. Lack 1931. 379—80. 389. 400. 26/8. 1931.) SCHEFFELE.

—, *Neue Musterkarten*. *Caledon Grey 3R-Paste* (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) ist ein gut egalisierender Farbstoff für Baumwolle, Viscose, Leinen u. Seide; alle Echtheitseigg. sind sehr gut. J. R. GEIGY bringen einen neuen sauren Egalisierungsfarbstoff von besonders guter Lichtechtheit: *Novazol Säureblau SL*, der vor allem mit *Erioflavin 4G conc.* u. *Erioceftloxin BL* zusammen auf Wollstoff gefärbt wird; Baumwolle u. Viscose läßt er weiß. Ferner bemustert die Firma ihre *Tinonchlor-Farbstoffe*, Küpenfarben, die neben bester Allgemeinechtheit besonders gute Chlor-echtheit besitzen. *Coomassie Red PGS* (IMP. CHEM. IND.) besitzt gute Licht-, Walk-, Carbonisier- u. W.-Echtheit; es zieht gut im neutralen Bade u. auch auf erschwelter u. unerschwerter Seide. *Coomassie Fast Black GS* (I. C. I.) ist eine Ergänzung der älteren Marke *BS*, es eignet sich besonders für Strumpfgarne. GEIGY bringt den Schwefelfarbstoff *Eclips-Rolbrown 5 RT* für Baumwolle u. Kunstseide; durch Nachbehandlung mit Chrom wird er noch besser waschecht. *Neutral Orange GX conc.* (GEIGY) ist ein neutral ziehender Farbstoff für Seide, bei Wolle ist ein Zusatz von Essigsäure nötig; er ist gut licht- u. waserecht. Ein gut lichtechter, weiß ätzbarer Farbstoff für Kunstseide aller Art ist *Diphenylbrillantviolett B* (GEIGY); auf Naturseide fällt die Nuance röter aus. (Dyer Calico Printer 66. 321. 18/9. 1931.) FRIEDEMANN.

**F. Hütter**, *Einiges aus der Verwendung von Zaponechtgelb CGG*. Zaponechtgelb CGG (I. G. FARBENINDUSTRIE) ist in w. Spiritus korngfrei l. u. für sich angewendet gut licht-echt. In Mischung mit anderen Farbstoffen wird die Lichtechtheit zuweilen beeinträchtigt. (Farbe u. Lack 1931. 408. 430. 16/9. 1931.) SCHEFFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hilfsmittel für die Textilindustrie*. Als *Netz*, *Reinigungs*-, *Emulgierungs*- u. *Egalisierungsmittel* verwendet man in sauren, neutralen oder alkal. Bädern die wasserlöslichen sauren *Ester* der *Phosphorsäure* mit gesätt. oder ungesätt., substituierten oder nicht substituierten höheren aliphat. Alkoholen oder ihre wasserlöslichen organ. oder anorgan. Salze. Es können verwendet werden z. B. der *Phosphorsäurecetylestere* oder das *Triäthanolaminsalz* dieses Esters. (F. P. 706 182 vom 24/11. 1930, ausg. 19/6. 1931. D. Prior. 18/12. 1929.) SCHM.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Günther**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung substituierter aromatischer Sulfonsäuren*, dad. gek., daß man aromat. KW-stoffe oder deren Sulfonsäuren mit 2 oder mehr verschiedenen, mehr als 2 C-Atome enthaltenden aliphat. oder bzw. u. hydroaromat. Alkoholen, die auch Substituenten enthalten können, in Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln, gleichzeitig oder nacheinander behandelt u. gegebenenfalls sulfoniert (hierzu vgl. A. P. 1 755 179; C. 1930. II. 2308). Nachzutragen ist folgendes: Als Kondensationsmittel eignen sich  $H_2SO_4$ ,  $ClSO_3H$ , Oleum oder  $H_3PO_4$ ; an Stelle der aromat. KW-stoffe lassen sich auch deren Deriv., wie Oxy-, Nitro-, Amino-, Alkylamino- oder Halogensubstitutionsprodd. bzw. deren Sulfonsäuren als Ausgangsstoffe verwenden. Außer als *Seifenersatz* u. *Netzmittel* lassen sich die Prodd. als *Zusatz zum Färben* u. *Walken*, besonders in saurem Bade, beim *Carbonisieren*, sowie bei der Behandlung von *Textilfasern*, *Leder* oder als *Fettspaltungsmittel* verwenden. Z. B. wird *Naphthalin* mit  $H_2SO_4$  66° Bé so lange bei 160° behandelt, bis eine Probe in W. l. geworden ist. Zu dem Rk.-Gemisch läßt man bei 100° innerhalb 2—3 Stdn. unter Rühren ein Gemisch von *n-Butylalkohol* u. *Cyclohexanol* einlaufen u. gleichzeitig weitere Mengen  $H_2SO_4$  66° Bé u. rührt noch einige Zeit bei 100°. Dann gießt man auf Eis, trennt die  $H_2SO_4$  ab, löst die *Sulfonsäure* in W., neutralisiert mit NaOH u. trocknet. (D. R. P. 525 158 Kl. 120 vom 29/12. 1925, ausg. 2/6. 1931.) SCHOTTL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Drucken mit Küpenfarbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die neben den üblichen Bestandteilen noch ein *Oxyanthrachinon*, z. B. *2-Oxyanthrachinon*, oder ein Deriv., z. B. ein halogeniertes Oxyanthrachinon, oder ein Red.-Prod. enthalten, das noch Sauerstoff in ms-Stellung enthält. Es können auch Mischungen dieser Körper verwendet werden, z. B. ein techn. Gemisch *2,6-* u. *2,7-Dioxyanthrachinon*. Die Küpenfarbstoffe können auch mit den Oxyanthrachinonen zu einem trockenen Präparat oder unter Zusatz von Glycerin zu einer Paste vereinigt werden. Leukopräparate erhält man, wenn man die mit den Oxyanthrachinonen gemischten Küpenfarbstoffe

mit Hydrosulfid bei Ggw. von W. u. *Glycerin*, zweckmäßig unter Zusatz von NH<sub>3</sub> reduziert. (E. P. 349 955 vom 30/11. 1929, ausg. 2/7. 1931.) SCHMEDES.

**British Celanese Ltd.**, London, *Verfahren zur Herstellung von Färbungen oder gemusterten Effekten auf Cellulosederivaten*, dad. gek., daß man den Farbstoff in flüchtiger Form aufbringt, u. zwar durch Aufspritzen mittels h. Luft oder h. Dampfes, der durch eine h. konz. Farbstoffsuspension geführt ist. Man kann den Farbstoff auch erst auf eine Schicht bringen, diese dann auf die zu färbenden Cellulosederiv. legen u. dann durch Wärme u. Druck das Eindringen des Farbstoffes in die Cellulosederiv. bewirken. Als geeignete Farbstoffe sind genannt: *4-Nitrobenzolazo-p-xylylidin* (orange), *2-Nitro-4-chlor-4'-methylidiphenylamin* (goldgelb), *4-Nitro-2-methoxybenzolazodimethylanilin* (rot) u. *4-Nitro-2-methoxybenzolazodimethylanilin* (rot). Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. verschiedenfarbiger, allmählich ineinander übergewandener Färbungen. (E. P. 349 988 vom 15/3. 1930, ausg. 25/6. 1931. A. Prior. 15/3. 1929.) SCHMEDES.

**Calico Printers Association Ltd.**, Manchester, und **John Rex Whinfield**, Birch Vale, *Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Effekten auf Stoffen, die aus Acetatseide bestehen oder diese enthalten*. Man färbt das Gewebe mit Farbstoffen, die Affinität zur Acetatseide haben u. gleichzeitig mit gewissen Metallsalzen unl. Komplexverb. bilden, druckt dann mustergemäß die Metallverb., wie *Zinkacetat*, *Zinkoxyd* oder Salze oder Oxyde der Erdalkalien oder von Schwermetallen, z. B. Blei, auf das Gewebe, dämpft u. behandelt zur Entfernung der Komplexverb. mit verd. Säuren. Als Farbstoffe können verwendet werden die durch Kondensation von *Nitrosodimethylanilin* mit Gallussäure oder ihren Deriv. erhältlichen *Oxazinfarbstoffe*, gewünschtenfalls in Form ihrer Leukoverb., ferner Monoazo- und Disazo-farbstoffe, wie *Alizarinengelb* (Colour Index No. 39 u. 40), *Triphenylmethanbeizenfarbstoffe* u. *Aminopolyoxy-anthrachinone*, die genügend Affinität für Celluloseester besitzen. Man kann die Metallverb. auch zuerst auf die Acetatseide aufbringen u. dann färben. Zur Herstellung von *Buntreserven* kann man den die Metallsalze enthaltenden Pasten auch Celluloseacetatfarbstoffe zusetzen, die keine komplexen Metallsalze bilden, z. B. *Aminoazofarbstoffe* u. *Aminoanthrachinonderiv.* (E. P. 348 715 vom 21/2. 1930, ausg. 11/6. 1930.) SCHMEDES.

**Kate Condon**, Chicago, Illinois, *Verfahren zum Färben von Teppichen, Möbelüberzügen u. dgl.* Man tränkt die Stoffe zunächst mit einer stark verd. Seifenlsg. u. bringt dann eine Farbstofflsg. auf, die konzentrierter ist, als dem gewünschten Farbton entspricht u. deren Konz. so bemessen ist, daß sie durch die im Stoffe befindliche Seifenlsg. bis zur gewünschten Konz. verd. wird u. trocknet. (A. P. 1 800 509 vom 2/11. 1928, ausg. 14/4. 1931.) SCHMEDES.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Schweiz, *Verfahren zum Färben von tierischen Fasern mit chromhaltigen Azofarbstoffen*. Man färbt zunächst in einem Bade, das eine organ. Säure, wie Ameisensäure oder Essigsäure, enthält, u. entwickelt dann durch Zusatz von Mineralsäuren zum Färbebad. An Stelle der organ. Säuren kann man auch anorgan. Säuren in einer solchen Menge verwenden, daß der P<sub>H</sub>-Wert des Bades nicht größer ist als bei Verwendung organ. Säuren. Besonders gute Ergebnisse erhält man bei Verwendung der *Chromverb.* der Azofarbstoffe aus diazotierten *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäuren* u. *Naphtholen*. (F. P. 702 387 vom 19/9. 1930, ausg. 7/4. 1931. Schwz. Prior. 26/9. 1929.) SCHMEDES.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Taube**, Leverkusen), *Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser*. (D. R. P. 525 399 Kl. 8m vom 26/2. 1928, ausg. 22/5. 1931. — C. 1929. II. 494 [E. P. 306844].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Pigmenten*. Man stellt die Pigmente in Ggw. einer wss. Lsg. eines in der Hitze koagulierenden viscosen Cellulosederiv. her. Insbesondere eignet sich eine wss. Lsg. von Methylcellulose. Das verwendete Cellulosederiv. soll überdies in Form einer wss. Paste mit nicht wss. Lsgg. anderer Cellulosederiv. mischbar oder zur Bldg. von Firnissen befähigt sein. Man erhält auf diese Weise hochdisperse Pigmente. (E. P. 354 696 vom 7/2. 1930, ausg. 10/9. 1931. D. Prior. 7/2. 1929.) DREWS.

**Carl Leuchs**, Berlin-Zehlendorf, *Darstellung reiner Titansäure* durch Auflösen von Ti-Hydroxyd in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dad. gek., daß man aus Lsgg. des Ti, z. B. Aufschlußlsgg., durch eine Base, z. B. Magnesiamilch, gefälltes Ti-Hydroxyd in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder in Aufschlußlsgg. von Ti-Erzen l. u. die saure Lsg. durch Erhitzen hydrolysiert. (D. R. P. 533 326 Kl. 22f vom 28/11. 1925, ausg. 11/9. 1931.) DREWS.



**Titanium Pigment Co., Inc., V. St. A., Herstellung von Titanpigmenten.** ZnS wird in Ggw. von Ti-Verbb. enthaltenden Suspensionen gefällt; der Nd. wird abgetrennt, gewaschen u. calciniert. Man suspendiert z. B. Ti-Oxyd in einer Lsg. von ZnSO<sub>4</sub> u. gibt sodann ein geeignetes Sulfid oder H<sub>2</sub>S hinzu. Die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe werden zweckmäßig so bemessen, daß das Pigment 50—95 Teile Ti-Oxyd und 5—50 Teile ZnS enthält. (F. P. 709 953 vom 26/1. 1931, ausg. 17/8. 1931. A. Prior. 29/1. 1930.) DREWS.

**Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris, Herstellung von eine geringe Ölabsorptionsfähigkeit aufweisenden Titanpigmenten.** Das in üblicher Weise gefällte, filtrierte u. calcinierte TiO<sub>2</sub> wird trocken vermahlen, z. B. in mörserähnlichen Vorr. (E. P. 354 799 vom 17/2. 1930, ausg. 10/9. 1931. A. Prior. 16/2. 1929.) DREWS.

**Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig a. E., Herstellung von Titanpigmenten** durch Erhitzen von gefällter Ti-Säure mit Zusatzstoffen, 1. dad. gek., daß die Erhitzung unter Zusatz kolloider Oxyde u. Oxydhydrate, insbesondere der Oxyde u. Oxydhydrate der seltenen Erden, des Th, des Ti u. des Zr, erfolgt. 2. dad. gek., daß zwecks Erhaltung der feinen Verteilung des gefällten TiO<sub>2</sub>-Hydrates die Erhitzung der Ti-Säure mit dem Sinterungsmittel verteilt in einem porösen indifferenten Verdünnungsmittel vorgenommen wird, das nach der Calcination auf einfache Weise, z. B. durch Lösen von dem Sinterungsprod., getrennt wird. (D. R. P. 533 236 Kl. 22f vom 12/8. 1924, ausg. 10/9. 1931.) DREWS.

**Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig a. E., Herstellung fein verteilten Titandioxyds aus Titantrihalogeniden** mittels W.-Dampfes u. festen l. Salzen, dad. gek., daß man Ti-Tetrahalogenide in Alkalichloriden oder Alkalisulfaten verteilt, die M. bei steigender Temp. bis 400° behandelt, dann nach Unterbrechung der W.-Dampzufuhr bei Temp. über 800° erhitzt u. schließlich in an sich bekannter Weise das geglühte TiO<sub>2</sub> durch Lösen von den Salzen befreit. (D. R. P. 533 836 Kl. 22f vom 16/3. 1928, ausg. 19/9. 1931.) DREWS.

**New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: Clayton W. Farber, Bowmanstown, Herstellung von Lithopone.** Eine ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. von 40—50° Bé wird unter Einhaltung einer Temp. von wenigstens 75° bis ca. 80° unter schwachem Rühren mit einer Lsg. von BaS zusammen gebracht. Die Lithopone fällt unter diesen Bedingungen völlig gleichförmig in Einzelteilchen oder in aus Einzelteilchen bestehenden Aggregaten aus. Das erhaltene Prod. zeichnet sich durch hohe Deckkraft aus. (A. P. 1 817 183 vom 19/5. 1927, ausg. 4/8. 1931.) DREWS.

**Krebs Pigment & Color Corp., Wilmington, übert. von: Harold H. Morris, Newark, Herstellung von Lithopone.** Zu dem auf übliche Weise mittels Lsgg. von ZnSO<sub>4</sub> u. BaS gewonnenen Lithoponeschlamm gibt man soviel einer Alkalilsg., daß das erhaltene Gemisch ein pH von ca. 8,8 aufweist. Auf diese Weise werden Korrosionen der Anlage, in welcher die Herst. stattfindet, vermieden. (A. P. 1 822 933 vom 25/8. 1927, ausg. 15/9. 1931.) DREWS.

**Krebs Pigment & Color Corp., Wilmington, übert. von: Thomas G. Stephens, Lakewood, Herstellung von hohen Zinksulfidgehalt aufweisender Lithopone.** Sogen. „Superlithopone“ erhält man, wenn man Ba-Polysulfid auf eine wss. Zn-Sulfatlsg. einwirken läßt. Die Zn-Sulfatlsg. soll eine unl. Zn-Verb., wie ZnO, in Suspension enthalten, welche bei erhöhter Temp. mit S unter Bldg. von ZnS reagiert. Der von der Fl. abgetrennte Nd. wird abfiltriert. (A. P. 1 822 911 vom 20/6. 1929, ausg. 15/9. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Thiess), Darstellung von Monoazofarbstoffen.** (Russ. P. 13 955 vom 8/9. 1926, ausg. 31/3. 1930. D. Prior. 12/10 1922. — C. 1924. I. 710 [E. P. 205 503].) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Thiess), Darstellung von Monoazofarbstoffen.** (Russ. P. 16 793 vom 11/9. 1926, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 26/4. 1923. Zus. zu Russ. P. 13 955; vgl. vorst. Ref. — C. 1924. II. 2502 [E. P. 573 603].) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Thiess, Bernhard Deicke und Robert Schmidlin), Herstellung von Nitrofarbstoffen.** (Russ. P. 17 539 vom 9/6. 1927, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 22/5. 1925. Zus. zu Russ. P. 16 793; vgl. vorst. Ref. — C. 1927. I. 1375 [E. P. 252 390].) RICHTER.

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Clifford Paine, Blackley b. Manchester, Polyazofarbstoffe.** Ein diazotiertes Amin der Benzol- oder Naphthalinreihe ohne OH-Gruppe vereinigt man mit einem in 4-Stellung kuppelnden 1-Naphthyl-

amin oder seinen Sulfonsäuren, die eine Alkoxy- oder substituierte Alkoxygruppe enthalten, diazotiert, kuppelt in alkal. Lsg. mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (I), diazotiert von neuem u. vereinigt in alkal. oder saurer Lsg. mit einer peri-Aminonaphtholsulfonsäure. Die Farbstoffe färben Cellulosefaser grünstichigblau. Der Farbstoff *m*-Xylidin-5-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure (II)  $\rightarrow$  I  $\rightarrow$  1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure färbt Baumwolle u. Viscoseseide grünstichigblau. Der Farbstoff *p*-Toluidin-3-sulfonsäure  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  I  $\rightarrow$  1-Methylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure färbt Baumwolle grünstichigblau. (E. P. 355 333 vom 22/3. 1930, ausg. 17/9. 1931.)

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien**, Leipzig, und **Hans Lange**, Dessau), *Darstellung von grünen Farbstoffen der Diphenyl-naphthylmethanreihe*. (D. R. P. 513 609 Kl. 22b vom 5/1. 1929, ausg. 10/4. 1931. — C. 1931. I. 1681 [E. P. 339 823].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung alkaliechter grüner Säurefarbstoffe der Diphenyl-naphthylmethanreihe*, dad. gek., daß man Di-(*p*-dialkylaminophenyl)-sulfonaphthylmethane, deren Dialkylaminogruppen derart beschaffen sind, daß eine oder beide Alkylgruppen mehr als zwei C-Atome enthalten, zu den Farbstoffen oxydiert. — Die Farbstoffe zeichnen sich vor den bekannten Prodd. durch gelbere, lebhaftere Farbtöne, größere Farbstärke u. bessere Echtheitseig. aus. Man kondensiert  $\alpha$ -Naphthaldehyd mit Äthyl-*n*-butylanilin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sulfoniert die Leukobase mit Oleum u. oxydiert, der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade alkaliecht gelbstichiggrün. Ähnliche Egg. besitzen die Farbstoffe aus  $\alpha$ -Naphthaldehyd u. *n*-Butylisobutylanilin oder *n*-Dibutylanilin, aus 2,7-Naphthalindisulfonsäure u. Tetrabutyl-diaminobenzhydrol u. aus Naphthaldehyd-2,4-disulfonsäure u. Dibutylanilin. (D. R. P. 533 355 Kl. 22b vom 11/2. 1930, ausg. 11/9. 1931.)

**General Aniline Works, Inc.**, New York, übert. von: **Maximilian Paul Schmidt** und **Wilhelm Neugebauer**, Biebrich a. Rh., *Herstellen von violetten Küpenfarbstoffen*. (A. P. 1 808 260 vom 23/2. 1926, ausg. 2/6. 1931. — C. 1928. II. 1946 [E. P. 292 741].) FRANZ.

**Newport Co.**, Carrollville, Wisconsin, *Herstellen von Küpenfarbstoffen der Dibenz-anthronreihe*. Zur Reinigung des durch Bromieren von Bz.-2-Bz.-2'-Dimethoxydibenz-anthrons erhältlichen Bromierungsprod. krystallisiert man es aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch Extrahieren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Hierdurch wird der säureunechte Teil entfernt. — Man verwendet hierzu eine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 76—95% unter 30°. Der gereinigte Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe lebhaft gelbstichiggrün, der säureunechte Teil stumpfgrün. (E. P. 354 974 vom 18/7. 1930, ausg. 10/9. 1931. A. Prior. 8/8. 1929.)

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, **Erich Berthold** und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung neuer Anthantronderivate*. (D. R. P. 530 505 Kl. 22b vom 29/7. 1928, ausg. 29/7. 1931. — C. 1930. II. 2837 [F. P. 677 201].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Erich Berthold**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Anthantron-derivaten* nach D. R. P. 530 505, dad. gek., daß man in Mononitroanthantron, zweckmäßig in organ. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, so lange mit halogenierend wirkenden Mitteln behandelt, bis mehr als ein Atom Halogen in das Anthantronmolekül eingetreten ist. — In eine Suspension von Mononitroanthantron in Trichlorbenzol leitet man bei 175° Cl<sub>2</sub> ein, das erhaltene Dichloranthantron färbt Baumwolle aus der Küpe licht- u. wetterecht orange. Zu einer Suspension von Mononitroanthantron in Nitrobenzol läßt man bei 180° nach Zugabe von Fe-Pulver Br<sub>2</sub> tropfen, das erhaltene Dibromanthantron färbt Baumwolle aus der Küpe orangerot. (D. R. P. 533 495 Kl. 22b vom 27/3. 1929, ausg. 15/9. 1931. Zus. zu D. R. P. 530 505; vorst. Ref.)

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 525 667 Kl. 22d vom 22/12. 1929. Schwz. Prior. 4/12. 1929. — C. 1931. I. 2943 [E. P. 339 516].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Farblacken* aus bas. Farbstoffen, die auch saure Gruppen enthalten können, durch Behandlung mit komplexen Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänverb. oder anderen komplexen Verb. oder Gemischen solcher, dad. gek., daß man die Farblacke nach ihrer Herst. einer Behandlung mit reduzierend wirkenden Mitteln unterwirft. (D. R. P. 534 038 Kl. 22f vom 14/3. 1930, ausg. 21/9. 1931.)

DREWS.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Ch. Stark**, *Über die Herstellung niedrig-viscoser Kollodiumwollen.* Beschreibung der üblichen Verff. (vgl. F. P. 653 489; C. 1929. II. 1116 u. MILLIKEN, C. 1930. II. 476). (Kunststoffe 21. 151—53. 201—02. Sept. 1931. Berlin-Charlottenburg.) H. SCHM.

**I. T. Osnos**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Sikkativen.* Eine Mischung aus trocknenden Ölen u. Pb-, Mn- u. Co-Oxyden, welche nicht mehr als 2,25—3,5% Pb, 0,75—1% Mn u. 0,25—0,4% Co enthält, wird vor dem Erhitzen auf einer Kolloidmühle behandelt. (Russ. P. 20 236 vom 10/6. 1929, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, übert. von: **Philip Schuyler Miller**, Scotia, V. St. A., *Herstellung von Manganresinat.* 148 Teile *Kolophonium* werden innerhalb von 40 Min. auf 250° erhitzt. Dann werden innerhalb von 25—30 Min. 9 Teile *MnO<sub>2</sub>* zugegeben. Nach Steigerung der Temp. auf 300° rührt man 5 Min., geht dann auf 310—315°, hält 40—60 Min. bei dieser Temp. u. kühlt schnell ab. Das so dargestellte *Mn-Resinat* (Ausbeute 100 Teile) enthält 4,5—5% Mn. Seine Löslichkeit in Mineralsäuren beträgt 20%. Bei Ggw. von Palmitinsäure ist die Löslichkeit noch höher. Das Prod. dient als *Sikkativ*. (E. P. 350 735 vom 20/6. 1930, Auszug veröff. 9/7. 1931. A. Prior. 20/6. 1929.) NOUVEL.

**Kodak Pathé**, Frankreich, Seine, *Schutzmittel gegen ultraviolette Strahlen.* Um Lackanstriche, vor allem an Fahrzeugen, gegen die zerstörende Wrkg. der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts zu schützen, werden sie mit einer dünnen Celluloseesterschicht überzogen, der ultraviolett absorbierende Stoffe, wie Naphthalin oder seine Halogenderivv., Phenanthren, Anthracen o. dgl. u. Weichmachungsmittel, wie Triphenylphosphat, einverleibt sind. (F. P. 706 709 vom 29/11. 1930, ausg. 29/6. 1931. A. Prior. 30/11. 1929 u. 19/5. 1930.) GROTE.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, übert. von: **Herman Kienle** und **Lester Vernon Adams**, Schenectady, New York, V. St. A., *Aufstäuben erhitzter, harzartiger Stoffe in gepulvertem Zustande.* Die gepulverten, harzartigen Stoffe werden mit hoher Geschwindigkeit durch eine Düse u. eine Flamme geblasen u. dabei so erweicht, daß sie auf der Unterlage haften bleiben. Es gelingt auf diese Weise, sämtliche Lösungsmm. zu sparen u. in einem Arbeitsgange dicke Überzüge auf Holz, Papier, Metall, Porzellan o. dgl. aufzutragen. Die Gegenstände werden anschließend bei langsam auf 200° ansteigende Temp. gehärtet. (E. P. 354 544 vom 1/8. 1930, Auszug veröff. 3/9. 1931. A. Prior. 10/8. 1929.) BRAUNS.

**Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H.**, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Überzug aus härtbaren Kunstharzen und Füllstoffen für Metalloberflächen*, gek. durch die Anwendung eines an sich bekannten Gemisches aus härtbaren Kunstharzen mit Bronzepulver als biegungsfester Überzug für Metalle. — Z. B. löst man 50 Teile *Resol* in 50 Teilen A. u. verreibt mit 50 Teilen *Al-Bronze*. Die Härtung des so erhaltenen *Überzuges* erfolgt bei 150°. Bei Verwendung von säurebeständigen Bronzen lassen sich elast. Überzüge herstellen, die gegen verd. Säuren widerstandsfähig sind. (D. R. P. 529 793 Kl. 22 g vom 19/8. 1925, ausg. 17/7. 1931.) NOUVEL.

**Rohm & Haas Co., Inc.**, Philadelphia, übert. von: **Herman Alexander Bruson**, Germantown, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus Ketonsäuren.* Benzophenondicarbonsäuren werden mit mehrwertigen Alkoholen in Ggw. von hochmolekularen Fettsäuren kondensiert. — Z. B. werden 135 g *Benzophenon-2,4'-dicarbonsäure* (F. 235°), 46 g *Glycerin* u. 149 g *Leinölsäure* 4 Stdn. auf 240—250°, zweckmäßig in Ggw. von N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, erhitzt. Man erhält ein rotes *Harz*, ll. in Toluol, Butylacetat u. Aceton. — Als Ketonsäuren sind auch *Benzophenon-4,4'*-, *-3,4'*- oder *-2,2'-dicarbonsäure* geeignet. Statt *Glycerin* können *Glykol*, *Diäthylenglykol*, *Trimethylenglykol* oder *Mannit*, statt *Leinölsäure* können *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* oder die durch Verseifung von *Ricinusöl*, *Olivenöl* oder *Holzöl* erhältlichen Säuren, gegebenenfalls unter teilweisem Ersatz durch die unverseiften Ester, benutzt werden. Die erhaltenen Harze dienen als Zusatz zu *Celluloseesterlacken*. (A. P. 1 807 503 vom 27/5. 1930, ausg. 26/5. 1931.) NOUVEL.

**Rohm & Haas Co.**, Philadelphia, übert. von: **Herman Alexander Bruson**, Germantown, V. St. A., *Herstellung von Harzen.* Das Verf. des A. P. 1 807 503 (vorst. Ref.) wird dahin abgeändert, daß die Kondensation zwischen der Benzophenondicarbonsäure u. dem mehrwertigen Alkohol für sich, also ohne Zusatz von Fettsäuren erfolgt.

Man erhält Harze, die bei längerem Erhitzen auf 190—200° in den unl. u. unschmelzbaren Zustand übergehen. (A. P. 1 813 838 vom 8/7. 1930, ausg. 7/7. 1931.) NOUVEL.

**Combustion Utilities Corp.**, übert. von: **Stephen P. Burke**, New York, *Herstellung von synthetischen Harzen*. Urteerfraktionen werden mit Aldehyden kondensiert. — Z. B. werden 3 Teile einer von 200—300° sd. Urteerfraktion u. 1 Teil 40%ig. CH<sub>2</sub>O unter Zusatz von 2—10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit oder ohne Anwendung von Druck auf 120—185° erhitzt. Das erhaltene härtbare Harz ist l. in Bzl., A., Ä., Aceton u. Eg. Die Härtfähigkeit wird durch Zusatz von Härtungsmitteln gesteigert. Die gehärteten Prodd. sind wegen ihres Geh. an Neutralölen weicher als die gewöhnlichen Resite. — Statt CH<sub>2</sub>O kann *Furfural* benutzt werden. Als Katalysatoren sind auch die Hydroxyde der Alkalien brauchbar, doch ist die Verwendung von NH<sub>3</sub> nicht zu empfehlen. Die Harze dienen zur Herst. von *Lacken* oder, nach Zusatz von Füllstoffen, zur Herst. von *Preßmischungen*. (A. P. 1 814 124 vom 11/9. 1924, ausg. 14/7. 1931.) NOUVEL.

**Pollopas Ltd.**, England, *Herstellung durchsichtiger Phenolformaldehydkondensationsprodukte*. Das Verf. des F. P. 653 354 (C. 1929. II. 498) wird in der Weise abgeändert, daß auf 1 Mol. Phenol nur 1,5—2,5 Moll. CH<sub>2</sub>O verwendet werden. — Z. B. werden 100 Teile *Phenol*, 150 Teile 30%ig. CH<sub>2</sub>O u. 23,2 Teile 2-n. KOH 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man gibt 5,8 Teile *Phthalsäure* (oder ein Gemisch von 5 Teilen *Phthalsäure* u. 20 ccm 2-n. *Milchsäure*) zu, dampft im Vakuum so weit wie möglich ein u. härtet das Harz in Formen bei 60—100°. Gegebenenfalls können vor, während oder nach der Dest. noch geringe Mengen CH<sub>2</sub>O zugegeben werden, um die Lichtbeständigkeit der erhaltenen durchsichtigen Prodd. zu erhöhen. (F. P. 709 553 vom 16/1. 1931, ausg. 11/8. 1931. E. Prior. 20/3. 1930.) NOUVEL.

**Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Herstellung von synthetischen Harzen*. Phenol u. CH<sub>2</sub>O werden in Ggw. von *Äthanolamin*, *Harnstoff* u. einem Salz kondensiert. — Z. B. werden 30 Teile *Kresol*, 18 Teile *Paraformaldehyd*, 2 Teile *Triäthanolamin*, 1 Teil KBr, 0,5 Teile *Harnstoff* u. 0,5 Teile *Guanidincarbonat* auf 95—100° erhitzt. Man erhält ein fl. Harz, welches bei gewöhnlicher Temp. lange Zeit fl. bleibt u. sich zu *Imprägnierzwecken* eignet. Durch 6-std. Erhitzen auf 90° wird das Harz fest u. kann durch 20-std. Erhitzen auf 105° in den unl. u. unschmelzbaren Zustand übergeführt werden. Statt *Triäthanolamin* können *Mono-* oder *Diäthanolamin* verwendet werden. An Salzen sind die Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, Sulfate der Alkalien sowie Na-Formiat, -Acetat, -Citrat, -Benzoat u. -Salicylat geeignet. Das Verhältnis Phenol:CH<sub>2</sub>O soll 1:1,5—2 betragen. (F. P. 707 433 vom 12/12. 1930, ausg. 8/7. 1931. A. Prior. 13/12. 1929.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Formkörpern*. *Phenolformaldehydharze*, *Glyptale*, die durch Kondensation von *Phenoxyessigsäure* mit CH<sub>2</sub>O u. anschließende Veresterung mit *Glycerin* erhaltlichen Prodd. oder Gemische dieser Harze werden mit anorgan. oder organ. Füllstoffen gemischt. Die erhaltenen *Preßmischungen* werden ohne Anwendung von Hitze durch eine Formpresse mit einem Druck von 100—2500 at u. einer Geschwindigkeit von 0,5—8 cm/Sek. hindurchgepreßt. Nach dem Verlassen der Presse werden die so geformten Gegenstände durch Erhitzen auf 200—250° u. weiteres Erhitzen auf 160—200° gehärtet. Es lassen sich auf diese Weise Platten, Scheiben, Ringe, Röhren usw. herstellen. Man kann den *Preßmischungen* zwecks Herst. von *Diaphragmen* verdampfbare Substanzen zusetzen, welche beim Erhitzen dem Formkörper Porosität verleihen. Auch kann man den Druck in der Presse auf der einen Seite stärker einwirken lassen als auf der anderen, wodurch gebogene Gegenstände, z. B. *Kniestücke*, erhalten werden. (F. P. 707 214 vom 6/12. 1930, ausg. 6/7. 1931.) NOUVEL.

**Dr. F. Raschig**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Kegelkugeln*. *Phenolformaldehydharze*, z. B. solche, die durch Kondensation von 100 kg Phenol u. 200 kg CH<sub>2</sub>O mit Hilfe von 30 kg 20%ig. NaOH hergestellt sind, werden mit Füllstoffen (CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Korkmehl) vermengt u. in Formen bei 70—100° gehärtet. Je nach der Art des Füllstoffes lassen sich spezif. leichtere oder schwerere Prodd. herstellen, die als *Kegelkugeln* verwendet werden. (Holl. P. 23 852 vom 21/5. 1928, ausg. 15/8. 1931. D. Prior. 23/9. 1927.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von gefärbten Polyvinylesterlacken*. Zum Färben von 10—20%ig. Lsgg. von *Vinylacetatharzen* in Mischungen von A., Aceton, Bzl., Toluol, Methanol, Butanol oder *Butylacetat* werden Salze aus organ. Basen u. sauren Farbstoffen oder aus Säuren u. bas. Farbstoffen in einer Menge von 0,2—0,5% verwendet. Man erhält mit dem *Cyclohexylaminsalz*

des 1,5-Bis-(4'-methyl-2'-sulfonyl-aminophenyl)-anthracinons einen violetten, mit dem Dicyclohexylaminsalz des durch Kuppeln von diazotierter Aminoazobenzoldisulfonsäure u. 2-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure erhältlichen Azofarbstoffes einen roten, mit dem Dicyclohexylaminsalz eines durch Kuppeln von diazotierter o-Anilinsulfonsäure u. 1-(o-Sulfonsäurephenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure erhältlichen Azofarbstoffes einen gelben, mit einem Aminsalz eines durch Kuppeln von diazotiertem Aminoazotoluol u. 1-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure erhältlichen Azofarbstoffes einen scharlachroten, mit dem Tanninsalz eines aus Diäthyl-m-aminophenol u. Phthalsäureanhydrid erhältlichen Triphenylmethanfarbstoffes einen rosafärbenden u. mit dem Phosphormolybdänwolframat des Pentamethyltriaminotriphenylcarbinolanhydrids einen violetten Lack. (E. P. 350 978 vom 11/12. 1929, Auszug veröff. 16/7. 1931. D. Prior. 11/12. 1928. Zus. zu E. P. 334 145; C. 1930. II. 3867.) NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, Herstellung eines rasch trocknenden Lackes auf Glyptalbasis, insbesondere für Karosserien od. dgl., unter Zusatz von Pigmenten, deren Ölabsorption nicht über 50% liegt u. unter Verwendung eines Harzbindemittels, das wenigstens 23% Öl enthält, z. B. Leinöl mit 23—50% u. chinesisches Holzöl mit 25—80% Geh. An Hand von Beispielen ist das Herst.-Verf. eingehend beschrieben. (E. P. 355 271 vom 14/2. 1930, ausg. 17/9. 1931. A. Prior. 12/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

Oskar Kausch, Handbuch der künstlichen plastischen Massen. Herstellg. u. Eigenschaften künstl. plast. Massen u. ihre Verwendg. zu industriellen Zwecken. Systemat. Patentübersicht. München: J. F. Lehmann 1931. (XII, 353 S.) gr. 8°. M. 20.—; Lw. M. 22.—.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

H. Kroepelin, Kautschukmolekül oder Kautschukmicelle? Inhaltlich ident. mit der C. 1930. II. 2193 referierten Arbeit. (Rev. gén. Caoutchouc 8. Nr. 72. 23—24. Juli 1931.) ALBU.

Paul Scholz und Karl Klotz, Beiträge zur Latexchemie. III. Über die Nichtcrepebestandteile im Latex von *Hevea brasiliensis*. (II. vgl. C. 1931. II. 139.) Mit der l. c. veröffentlichten Methode wurden Trockensubstanz- u. Crepegehaltsbest. an frischen Latices einzelner Bäume zur Best. der Nichtcrepebestandteile ausgeführt. Es wurden prakt. konstante Werte von 2,9% bei einem n. Crepegeh. zwischen 37—43% gefunden. Abweichungen treten auf 1. bei Latices anderer Baumarten (5,7—7,9%), 2. bei Latex aus Fruchtschalen (6,4—7,1%), 3. bei Erst- oder Neuanstichen (3,3—3,6%), 4. bei flacher Zapfung (3,3%), 5. bei Überzapfung (< 2,9%), 6. während der Winterungsperiode u. während der Blattentw. (> 2,9%). (Kautschuk 7. 110—15. Juni 1931.) ALBU.

Paul Scholz und Karl Klotz, Beiträge zur Latexchemie. IV. Spezifisches Gewicht und Crepegehalt von Hevealatz mit Berücksichtigung des Einflusses der Nichtcrepebestandteile. (III. vgl. vorst. Ref.) Spezif. Gewicht u. Crepegeh. wurden parallel bestimmt. Aus der graph. Darst. ergibt sich gemäß der Mischungsregel ein spezif. Gewicht der dispersen Phase zu 0,901, des Dispersionsmittels zu 1,023. Da diese Mittelwerte beiderseits bis zu 3% variieren, kann eine exakte Best. des Crepegeh. u. des spezif. Gewichtes mittels dieser Methode nicht in Frage kommen. Es wurde gefunden, daß das spezif. Gewicht vom Geh. an Nichtcrepebestandteilen (bei gleichem Crepegeh.) abhängt. (Kautschuk 7. 142—45. Aug. 1931.) ALBU.

D. F. Twiss, Latexkonzentration und Latexmischungen. (Vgl. C. 1931. II. 781.) (Rev. gén. Caoutchouc 8. Nr. 72. 16—21. Juli 1931.) ALBU.

R. Pummerer und G. von Susich, Über den kristallisierten Kautschuk. Kautschuk zeigt nach langem Lagern (sogenannter gefrorener Kautschuk) im Röntgendiagramm kristalline Struktur. Diese spontane Krystallisation zeigt sich bei Crepe schon im ungedehnten Zustand. Die aus sorgfältig gereinigten Kautschukproben erhaltenen Krystalle waren mit  $\alpha$ -Guttapercha ident. Die durch Abkühlen auf  $-70^{\circ}$  aus äth. Lsg. erhaltenen Gele zeigten röntgenograph. keine Krystallstruktur. (Kautschuk 7. 117—19. Juni 1931.) ALBU.

Rudolf Ditmar, Einige Verfahren zur Herstellung neuerer Vulkanisationsbeschleuniger. Auszug der wichtigsten, hauptsächlich engl. u. amerikan. Patente, über Vulkanisationsbeschleuniger, der letzten fünf Jahre. (Kolloid-Ztschr. 56. 248—51. Aug. 1931. Graz, Kautschuklabor.) GURIAN.

**F. Frank**, *Alterung organischer Stoffe, wie Kautschuk, Öle, Harz, Fasern usw.* Die Alterung beruht auf chem. Veränderung (Oxydation). Die letzten Abbaustoffe sind gleich den Verbrennungsprodd.: CO<sub>2</sub>, CO, Ameisensäure, Formaldehyd. Obwohl die Stoffe meist sehr komplexe Gemische verschiedener chem. Individuen darstellen, werden sie durch O<sub>2</sub> nicht selektiv u. stufenweise, sondern scheinbar regellos beeinflusst, Neben den genannten Abbauprodd. bilden sich durch O<sub>2</sub>-Einw. auch hochmolekulare Säuren u. Oxysäuren u. deren Verb. untereinander. Bei Kautschukwerkstoffen, Faser- u. besonders Anstrichstoffen aus fetten Ölen u. Harzen wurden Ermüdungserscheinungen, die auf Änderungen der Molekularstruktur beruhen, beobachtet. Alterung organ. Stoffe ist also einerseits Zermürbung, andererseits Molekülabbau. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 7—13. 1930.) K. O. Mü.

**A. T. Mc Pherson**, *Kautschukregenerat.* Als Ersatz von Rohgummi werden große Mengen Regenerat durch Alkaliaufschluß oder Säurebehandlung gewonnen. Fabrikation, Vor- u. Nachteile werden geschildert. (U. S. Dpt. Commerce, Bureau Standards. Circ. Nr. 393. 1—22. 1931. Washington.) ALBU.

**United States Rubber Co.**, New Jersey, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, Yonkers, und **Horace E. Stump**, New York, *Konzentrieren von Kautschukmilch.* Man versetzt die alkal. gemachte Kautschukmilch mit geringen Mengen eines Schutzkolloides wie Leim, Gelatine, Agar-Agar, Casein u. zentrifugiert. Man erhält ein reversibles Konzentrat. (A. P. 1816 018 vom 10/3. 1923, ausg. 28/7. 1931.) PANKOW.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, London, **Anode Rubber Co., Ltd.**, Guernsey, und **Evelyn William Madge**, Birmingham, *Mikroporöse Kautschukmassen aus Kautschukdispersionen.* Man versetzt Kautschukmilch mit einer oder mehreren Substanzen, die erst beim Erwärmen durch Zers. oder gegenseitige Einw. Koagulationsmittel bilden, wobei die Kautschukmilch bei gleichzeitigem Formen, Imprägnieren, Ausstreichen, Zerstäuben oder Tauchen koaguliert wird. Das Koagulat wird unter solchen Bedingungen vulkanisiert, daß die in den Poren des Koagulats enthaltende Fl. am Entweichen gehindert wird. Als solche Substanzen kann man Alkali- oder NH<sub>4</sub>-Sulfate, -Chloride, -Nitrate u. -Acetate zusammen mit Oxyden oder Hydroxyden 2- oder 3-wertiger Metalle verwenden, insbesondere (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. ZnO, da diese keine Verdickung der Kautschukmilch hervorrufen u. unter den verschiedensten Bedingungen wirksam sind. — Man stellt aus 60%<sub>i</sub>g. Kautschukmilch eine Mischung her, die 100 Teile Kautschuk, 50 Teile S, 2,3 Teile ZnO, 3 Teile Zn-Oleat, 10 Teile Mineralöl, 2 Teile Ruß u. eine Alkalität von 0,15%<sub>0</sub> bezogen auf NH<sub>3</sub> enthält, kühlt auf 5°, gibt zu 100 g dieser Fl. 3 ccm 25%<sub>i</sub>g. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gießt die dünne Fl. in eine *Diaphragmenform*. Nach dem Schließen der Form wird diese vollkommen in W. getaucht u. vulkanisiert. (E. P. 351 937 vom 31/3. 1930, ausg. 30/7. 1931. F. P. 709 602 vom 17/1. 1931, ausg. 11/8. 1931. E. Prior. 31/3. 1930.) PANKOW.

**Naugatuck Chemical Co.**, Naugatuck, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, New Jersey, *Vulkanisierverfahren.* Kautschukmischungen, welche zum Vulkanisieren 4 Bestandteile, nämlich Amin, S, eine CS<sub>2</sub> oder COS enthaltende Substanz, sowie eine Substanz M enthalten, wobei M Zn als ZnO oder entsprechend Hg, Pb, Mn, Cd, Cu, As sein kann, neigen zum Anvulkanisieren oder, sofern vulkanisiert, zum Übervulkanisieren. Man verhindert die vulkanisierende Wrkg. durch Zusatz von Aldehyden wie HCHO, CH<sub>3</sub>CHO oder Benzaldehyd. Die Mischungen können alsdann beliebig gelagert werden. Will man vulkanisieren, so bringt man die Mischung mit überschüssigem Amin zusammen, das die Wrkg. des Aldehyds aufhebt. Ebenso wirkt Erhitzen der Mischung. Kautschukmilch, Schwammkautschuk usw. können ebenso verarbeitet werden. (A. P. 1814 286 vom 25/6. 1923, ausg. 14/7. 1931.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, London, **Hugh Mills Bunbury**, **William Johnson Smith Naunton** und **Wilfred Archibald Sexton**, Manchester, *Vulkanisationsbeschleuniger.* Man verwendet das *Rk.-Prod.* aus 2-Mercaptoarylethiazol, das im Arylenkern durch Methyl, Cl u. dgl. substituiert sein kann, u. einem halogenierten *Benzochinon*, das reaktionsfähige Halogenatome enthält, wie z. B. *Chloranil*, zweckmäßig zusammen mit einem bas. Beschleuniger wie Diphenylguanidin. — 9 Teile des K-Salzes von 2-Mercaptobenzothiazol u. 2,3 Teile Chloranil werden fein gepulvert mit 50 ccm Alkohol 4 Stdn. gekocht. Man gießt in 100 Teile W., filtriert u. trocknet. (E. P. 352 133 vom 26/4. 1930, ausg. 30/7. 1931.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, England, *Vulkanisationsbeschleuniger.* Man verwendet ein Gemisch aus einem substituierten Ammoniumsalz u. einem organ. Be-

schleuniger aus einer anderen Gruppe. Zur Herst. der Ammoniumsalze verwendet man Amine, bei denen am N mindestens 2 oder mehr H sitzen; auch aromat. Amine können verwendet werden, doch sitzt die aromat. Gruppe zweckmäßig nicht direkt am N; als aliph. Amine können Methyl-, Benzyl-, Dibutyl-, Trimethyl-, Methylpropylamin oder Piperidin verwendet werden, als Säuren anorgan. wie HCl, besser jedoch organ. wie Essig- oder Buttersäure. Derartige brauchbare Ammoniumsalze sind Dimethylammoniumacetat, -oleat, Methylammoniumbutyrat, Butylammoniumacetat, Piperidin-, Pyridinbutyrat, Triäthanolammoniumacetat, Butylammoniumchlorid, -oleat, Dibutylammoniumacetat, -oleat u. Anilinbenzoat. Als zweiten Beschleuniger verwendet man Guanidine, Thioharnstoffe, Mercaptothiazole, Dithiocarbamate, Thiosäuren, Thiurammono- oder -disulfide. Als geeignete Kombinationen werden genannt: *Butylammoniumacetat* mit *Thiocarbanilid* oder *Tetramethylthiuramdisulfid*, *Dibutylammoniumoleat* mit *Tetramethylthiurammonosulfid*, *Piperidinbutyrat* mit *Thiocarbanilid*, *Methylammoniumbutyrat* mit *Diphenylguanidin*, *Butylammoniumacetat* oder *Dibutylammoniumoleat* mit *Mercaptobenzothiazol*. (F. P. 709 420 vom 15/1. 1931, ausg. 6/8. 1931. A. Prior. 15/1. 1930.)

PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Die aus NH<sub>3</sub> u. ungesätt. Aldehyden erhaltenen Kondensationsprodd. werden in Form ihrer Salze mit gesätt. oder ungesätt. aliph. Säuren oder Mischungen dieser Salze mit den freien Säuren oder Basen als Beschleuniger verwendet; z. B. das *Stearat* des *Tricotonylidetetramins*. (F. P. 38 972 vom 3/9. 1930, ausg. 10/8. 1931. D. Prior. 26/9. 1929. Zus. zu F. P. 691 821; C. 1930. II. 3205.)

PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Alterungsschutz für Natur- und synthetischen Kautschuk*. Man verwendet die *Kondensationsprodd.*, die man aus  $\alpha$ -Naphthylamin oder dessen Substitutionsprodd. u. aliph. Aldehyden in Ggw. wasserlöslicher Alkohole u. Säuren u. nachträgliches Behandeln der harzartigen Kondensate mit W., vorzugsweise unter Erhitzen, erhält (vgl. E. P. 333 941; C. 1931. II. 1203). (E. P. 352 549 vom 12/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.)

PANKOW.

## XV. Gärungsgewerbe.

**H. Claassen**, *Die Entwicklung der Herstellung von Bäckereihefen, insbesondere bezüglich der Ernährung mit stickstoffhaltigen Stoffen in den beiden letzten Jahrzehnten*. Kurzer Überblick mit besonderer Hervorhebung der grundlegenden Verss. von HENNEBERG (1908) über Erhöhung der Hefeernte u. Verbesserung der Triebkraft durch Zusatz von NH<sub>3</sub>-Salzen. (Chem.-Ztg. 55. 742—44. 26/9. 1931. Köln.) GROSZFELD.

**A. Riederer**, *Rasseverschiedenheiten der Hefe*. Niedervergärende Hefen vergären scheinbar unter 50%, hochvergärende über 65%, normalvergärende sind aus hochvergärenden gezüchtete Abarten. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 71. 1142. 2/10. 1931.) Gd.

**Eduard Jacobsen**, *Technische Anleitung und praktisches Berechnungsschema für Herstellung von Apfelwein*. (Österreich. Spirituosen-Ztg. 30. Nr. 40. 3. 1/10. 1931.) Gd.

**Arthur R. Ling**, *Bemerkungen zur Mälzerei*. — *Eine kurze Darstellung der Grundlagen des Mälzprozesses*. (Journ. Inst. Brewing 37. 424—33. Aug. 1931.) KOLBACH.

**Curt Luckow**, *Über die Genauigkeit der aräometrischen Bestimmung des Alkohols*. (Vgl. C. 1931. I. 1031.) Hinweis auf Fehlermöglichkeiten beim Gebrauch der Spindel. Vergleichende Verss. zeigten, daß die n. Ergebnisse damit innerhalb  $\pm 0,09\%$ , mit der pyknometr. übereinstimmten. (Dtsch. Essigind. 35. 308. 25/9. 1931. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.)

GROSZFELD.

**A. Widmer**, *Vorprüfung auf Milchsäure in Wein und Obstwein*. Bei noch un- abgebauten Weinen u. Obstweinen ist die A.-Fällung nach dem abgeänderten Verf. von MÖSLINGER rein weiß u. flockig u. setzt sich sehr langsam ab (Schichthöhe nach 17 Stdn. über 40 cm). Bei mehr oder weniger abgebauten Weinen u. Obstweinen ist sie grauweiß, grau, dunkelgrau, gelegentlich bräunlich, grobflockig. Schichthöhe bei nur teilweise abgebauten Prodd. selten unter 40, bei stark abgebauten stets unter 30, meist unter 20, selbst unter 10 cm. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 22. 223—30. 1931.)

GROSZFELD.

**Per Gösta Ekström**, Stockholm, *Verfahren zum Reinigen von Rohspiritus* mittels Weinsteinsäure, Citronensäure oder deren Salzen, dad. gek., daß der Zusatz im Überschuß bei Abwesenheit von Basen erfolgt. Der Rohspiritus, z. B. aus Sulfitablaugen, wird vorher von Methylalkohol, Acetaldehyd, Borneol befreit, z. B. durch Filtrieren

durch akt. Kohle, dann verd. u. mit der Säure behandelt. (Oe. P. 124 262 vom 18/3. 1930, ausg. 25/8. 1931. Schwed. Prior. 21/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Nicolas de Navrotzky**, Frankreich, *Gewinnung von Alkohol aus Backofenschwaden*. An Hand mehrerer Abb. ist die Einrichtung beschrieben. Vgl. F. P. 649 460; C. 1929. II. 1752. (F. P. 710 890 vom 31/1. 1931, ausg. 31/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Soc. An. des Distilleries des Deux-Sèvres**, Frankreich, *Gewinnung von gereinigtem und wasserfreiem Alkohol aus vergorener Maische* durch Dest. in zwei Kolonnen. Zum Erhitzen der Entwässerungskolonne werden die alkoh. Dämpfe aus der ersten Konzentrationskolonne benutzt. Dazu eine Zeichnung. (F. P. 39 097 vom 22/4. 1930, ausg. 26/8. 1931. Zus. zu F. P. 644 202; C. 1929. I. 586.) M. F. MÜLLER.

**Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd.**, London, **Walter Scott**, Birmingham, und **Richard Seligman**, Wimbledon, *Gewinnung von Bier durch Gärung* unter Regelung des Druckes oder Vakuums während der Gärung, wobei der Fortgang des Klären des Bieres durch Flotation der Hefe geregelt wird. (E. P. 355 355 vom 24/5. 1930, ausg. 17/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp Akt.-Ges.**, Berndorf, Österreich, *Verfahren und Einrichtung zum Sterilisieren von Bier* durch rasches Erhitzen auf 96 bis 110° unter Druck etwa 1—2 Sek. lang. Dazu eine Zeichnung. (E. P. 355 010 vom 7/8. 1930, ausg. 10/9. 1931. Oe. Prior. 10/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Jean Maille de Girves**, Frankreich, *Gewinnung von gereinigtem Traubensaft*. Der beim Pressen anfallende Rohsaft wird zunächst durch ein Sieb filtriert, um die groben Verunreinigungen zu entfernen. Das Filtrat wird in einer Plattenkolonne dest., wobei die abdestillierenden äth. Stoffe gesammelt werden. Dann wird der h. Saft in weiten Holzgefäßen durch Zuleiten von überhitztem Dampf in feiner Verteilung, z. B. aus zahlreichen Spritzdüsen, gekocht, nachdem durch Zusatz einer Säure die Weinsäure aus ihren Verbb. in Freiheit gesetzt worden war. Dabei wird event. Cl<sub>2</sub>-Gas eingeleitet. Zwecks weiterer Entfärbung wird Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in kolloider Form oder Al-Silicat zugesetzt. Nach dem Abkühlen wird die überstehende klare Fl. dekantiert. (F. P. 710 060 vom 26/4. 1930, ausg. 18/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Philippe Malvezin**, Frankreich, *Entfernung von Eisensalzen aus Wein und anderen Getränken* durch Adsorption mit neutralen, porösen Stoffen, z. B. gewöhnlicher oder akt. Holzkohle, denen eventuell Stoffe zur Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit zugesetzt worden sind. (F. P. 711 442 vom 20/5. 1930, ausg. 9/9. 1931.) M. F. MÜ.

**Alfred Mehltz**, Süßmost. Fachbuch d. gewerbsmäßigen Süßmostherzeugung. Braunschweig: Serger & Hempel 1931. (200 S.) 8°. M. 6.60; geb. M. 8.40.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**A. Leulier und H. Crevat**, *Bestimmung des Gesamtposphors, des Lipoidphosphors und des Phytosterins in den Mahlprodukten des Weizens*. Bei Best. des P nach Mineralisierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HClO<sub>4</sub> nach MACHEBOEUF (C. 1926. II. 2619), des Lipoid-P nach LEMELAND (C. 1921. II. 921), der Phytosterine colorimetr. nach GRIGAUT wurden für die Trockensubstanz gefunden: Reismehl 0,15 bzw. 0,11 bzw. 0,039, Grobkleie 1,58—0,022—0,146, Feinkleie 1,32—0,026—0,143, Nachmehl (fleurance) 1,01 bis 0,026—0,143, Gesamtkorn 0,45—0,016—0,067%. (Journ. Pharm. Chim. 14. 214—17. 1/9. 1931. Lyon, Univ.) GROSZFELD.

**F. E. Nottbohm und F. Mayer**, *Einwirkung des Absorbefilters auf Kaffeeaufgüsse*. Das Filter der ABSORBO-HOLDING A.-G. in Glarus beseitigt teilweise geruchlich u. geschmacklich unerwünschte, aber auch solche Stoffe, die den Genußwert des Kaffeeaufgusses bedingen. Der Coffeinentzug betrug 9,8 (statt nach Angabe: 15—20) %, bei Anwendung von 2 Filtern das Doppelte (statt 25—30%). Der Extraktgeh. wird merklich (nach Kaffeeforte verschieden) vermindert. (Chem.-Ztg. 55. 721—23. 19/9. 1931. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.) GROSZFELD.

**F. Schönberg**, *Über die Zersetzung heißgeräucherter Fische und praktische Methoden zur Untersuchung solcher Fische*. Bei Räucherfischen ist die Wasserbakterien- oder Feuchtfäulnis (durch Herst. aus nicht mehr frischem Rohmaterial) von der Mikrokokkenfäulnis (infolge unsachgemäßer Behandlung oder Aufbewahrung) zu unterscheiden. Zur Erkennung dieser Zersetzungsarten u. ihrer Übergänge werden besondere Merkmale u. Untersuchungsverf. angegeben. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 5—10. 1/10. 1931. Berlin, Staatl. Veterinär-Unters.-Anst.) GROSZFELD.



**O. E. Williams** und **S. A. Hall**, *Untersuchungen des Bureau über die Wirkung von Erhitzung auf getrocknete und kondensierte Magermilch*. Nach den zahlreichen Geschmacksprüfungen (Einzelheiten in Tabellen) ergaben sich für den Geschmack der fettfreien Trockenmasse in Sprüh- u. Walzenmilchpulver sowie kondensierter Milch erhebliche Verschiedenheiten. Am günstigsten verhielt sich Magermilchpulver nach dem Sprühverf., besonders wenn die Milch vorher auf 83° erhitzt war. Ferner verbesserte überhitzte kondensierte Magermilch die Güte von Eiscrem mehr als unerhitzte oder nur auf 83° vorgewärmte, aber nicht in dem Maße wie Sprühmilchpulver. (Ice Cream Trade Journ. 27. Nr. 9. 49—52. Sept. 1931. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Dairy Ind.)

GROSZFELD.

**H. T. Gebhardt** und **H. H. Sommer**, *Die Löslichkeit von Metallen in Milch*. I. Die Löslichkeit von Kupfer unter verschiedenen Bedingungen. Die Lsg. von Cu in Milch ist ein typischer Fall von Korrosion. Hohe Säuregrade vermindern sie merklich, geringe sind ohne Wrkg. Gel. CO<sub>2</sub> wirkt leicht erniedrigend, Luft etwas, O<sub>2</sub> merklich erhöhend, doch bildet sich bei langer Einw. schützende Oxidschicht. Das Temp.-Maximum wurde für 30 Min. oder 2 Stdn. bei 70° gefunden, auch für stark saure Milch, wenn auch dann niedriger. Bei Kochtemp. war die Cu-Löslichkeit etwa gleich der bei Zimmertemp. Bis zu 50° folgt die Temp.-Cu-Löslichkeitskurve der Temp.-Rk.-Geschwindigkeit, bei höherer Temp. weichen die Kurven weniger ab als die zu erwartende Menge gel. Cu. Vorheriges Erhitzen von Milch auf verschiedene Temp. über 70° vermindert die Cu-Löslichkeit solcher Milch mit zunehmender Temp. u. Zeit. Das Redoxpotential stand in Beziehung zu Cu-Lösungsfähigkeit u. den genannten Faktoren auch bei längerem Halten bei 60 u. 70°. Es blieb bis 65° fast konstant, darüber sank es schnell. Durch gel. Cu wird es mehr positiv, durch Säure negativ. (Journ. Dairy Science 14. 416—46. Sept. 1931.)

GROSZFELD.

**C. K. Johns**, *Die Zerstörung der Erreger der schleimigen und bitteren Milch durch Hypochlorit*. Von 3 untersuchten Prodd. zeigten die am wenigsten alkal. die höchste Wrkg. gegen die geprüften 7 Organismen. Dagegen waren die grampositiven Arten gegen die alkal. Prodd. von verschiedener Widerstandsfähigkeit. Keine merklichen Stabilitätsunterschiede beim Aufbewahren der konz. Prodd., 6 Monate bei Zimmertemp. (Scient. Agriculture 12. 38—42. Sept. 1931. Ottawa, Ontario, Central Exprim. Farm.)

GROSZFELD.

**Jean Deming** und **Hilda Davis**, *Eine bakteriologische Untersuchung von Kondensmilch*. Die Unters. von 154 Büchsen aus dem Handel auf anaerob. Keime bei 37 bzw. 55° lieferte nur bei einer ein sporenbildendes, grampositives Stäbchen. Die anderen waren steril. (Arch. Pediatrics 48. 42—47. Jan. 1931. San Francisco.)

GROSZFELD.

**F. Kieferle**, *Sauermilch als Nahrung*. Hinweis auf die bei der Milchsäuerung eintretende Vorverdauung des Eiweißes. (Ztschr. Volksernährung Diätkost 6. 275. 20/9. 1931. Weihenstephan.)

GROSZFELD.

**R. Standfuß**, *Über den praktischen Wert der Haltbarkeitsprobe nach M. Müller*. Nach einer Rundfrage erwies sich die Probe nicht als unbedingt zuverlässig. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 4—5. 1/10. 1931. Potsdam, Veterinär-Unters.-Anst.)

Gd.

**C. Pohen**, *Feststellung und Beurteilung genügender Pökellung oder Salzung bei der Einfuhr von zubereitem Fleisch aus dem Auslande*. Nur bei 6% NaCl in den innersten Schichten liegt genügende Pökellung vor. Angabe geeigneter Prüfungsvorschriften. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 41. 499—501. 1/9. 1931. M.-Gladbach, Auslandsfleischbeschaustelle.)

GROSZFELD.

**O. Martin**, *Der Nachweis von Gallenfarbstoffen in festen Geweben ikterischer Schlachttiere durch eine einfache chemische Reaktion*. Zum Nachweise, besonders auch zur Unterscheidung von Futtergelbfärbung, zieht man 20—25 g des Fettes oder Bindegewebes 30—120 Min. mit 96%ig. A. aus u. kocht 5—8 ccm des Filtrates je nach Färbung mit 5—10 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (nach HUPPERT), worauf bei Ggw. von Gallenfarbstoffen grüne bis blaue Färbung eintritt. Im Zweifelsfalle besondere Ergänzungsvorschrift mit mehr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Original. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 41. 497—99. 1/9. 1931. Hamburg, Patholog.-anatom. Lab. des Veterinärwesens.)

GROSZFELD.

**S. Rothenfusser**, *Neues über den Nachweis einer Erhitzung der Milch*. Beschreibung eines für den Außendienst an Stelle des *Paratrolsulfitsystems* (vgl. C. 1930. II. 3477) bestimmten App. (zu beziehen durch GERBER & Co. in Leipzig), bestehend aus einer Röhre, in der sich eine zweiseitige Reibe bewegen läßt, die von den in seitlich an der Röhre angebrachten Ladehülsen befindlichen Reagenzien in gepreßter Form (Dip-diaminophenylaminsulfat u. Mg-Perborat) für die Rk. nötige Mengen abreibt u. in

die Milch (5 ccm) fallen läßt. Sofortige (nach höchstens 1 Min.) Blaufärbung (Bldg. von Indamin) derselben beweist Ggw. von Oxydase u. damit ausgebliebene Erhitzung auf 79—80°. Einzelheiten des App. u. der Ausführung der Probe im Original. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **62**. 210—14. Juli/Aug. 1931. München.) GROSZFELD.

**S. Rothenfusser**, *Über Refraktometrie des Bleiserums der Milch*. (Vgl. C. 1930. II. 3477.) Das Pb-Serum (2,5 ccm Pb-Essig auf 50 ccm Milch) zeigt gleichen Milchzuckergeh. u. ähnlichen Brechungswert wie das CaCl<sub>2</sub>-Serum, Citronensäure u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> werden fast völlig abgeschieden, während die Fermente erhalten bleiben. Weitere Vorteile sind k. Herst., klare Sera auch bei ansaurer Milch, keine Rücklsg. von Phosphaten. Besonders bequem ist die Bereitung des Serums durch Schütteln mit Trichloräthylen u. Zentrifugieren, wobei letzteres keine l. Stoffe abgibt (nicht durch Dichloräthylen, Tetrachloräthan, Chlf. ersetzbar). Das Pb-Serum eignet sich auch zur Best. der Milchsäure, des Milchzuckers, des Cl u. zum Nachweis von Wasserzusatz. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **62**. 202—09. Juli/Aug. 1931. München, Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.) GROSZFELD.

**Hermann Ilzhöfer**, *Über den Nachweis stattgehabter Erhitzung der Milch*. Für den Nachweis erwies sich folgendes *Tolidinreagens* als vorteilhaft: 1 Teil einer höchstens 1 Woche dunkel aufbewahrten Lsg. von 0,5 g o-Tolidin in 5 ccm Eg. wird mit W. auf 50 ccm gebracht + 5 Teile 1%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. vermischt. — 5 ccm Bleiserum nach ROTHENFUSSER (vgl. vorst. Ref.) liefert mit 0,5 ccm des Reagens bei Rohmilch sofort tiefblaue, bei 1/2 Stde. auf 63—65° sofort hellblau-grüne, bei 1/2 Stde. auf 75° oder 1—2 Min. auf 83—85° erhitzter Milch keine Färbung. (Arch. Hygiene **105**. 319 bis 321. April 1931. München, Univ.) GROSZFELD.

**August Beckel**, *Das Kupferserum der Milch*. Das durch besondere Konstanz ausgezeichnete Cu-Serum wird durch k. Zusatz von 1,5 ccm CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (17,5 g des Salzes in 100 ccm) zu 30 ccm Milch bereitet. Der W.-Zusatz wird aus Lichtbrechung *B* bei 20° (Umrechnungsformeln u. Tabellen für andere Temp. im Original) nach der Formel  $W = (B_1 - B_2) \cdot 100 / (B_2 - \alpha)$  berechnet (*B*<sub>1</sub> = Brechung der Ausgangsprobe, *B*<sub>2</sub> der gewässerten,  $\alpha$ , abhängig von *B*<sub>2</sub>, wächst von 11—16 an). Cu-Serum ist gegen Wässerung empfindlicher als CaCl<sub>2</sub>-Serum u. auch bei saurer Milch brauchbar. Die Brechungschlorzahl =  $B + 0,06 (Cl - 100)$  — für Cl = mgCl in 100 ccm Milch — läuft bei ungewässert Milch mit dem Gefrierpunkt gleich:  $100\Delta = 54,5 + 1,5 (BCIZ. - 40)$ , Tabelle für gewässerte Milch. W.-Zusatzberechnung aus BCIZ.:

$$W = (BCIZ._1 - BCIZ._2) \cdot 100 / (BCIZ. - \beta).$$

Für BCIZ.<sub>2</sub> über 32 ist  $\beta$  etwa 7,5, Tafel für andere Bereiche. Die Konstanz der BCIZ. entspricht ungefähr der der Gefrierpunktsdepression. Kurven für jahreszeitlichen Verlauf von *B*, Cl u. BCIZ. für Molkereimilch, deutliches Sommerminimum für BCIZ. Weitere charakterist. Kennzahl ist das Brechungschlorverhältnis:  $Q = 100 (B - \gamma) / Cl$ , worin  $\gamma$  für Wässerungen bei 40% bei 15 liegt. *Q* kann in die Cl-Zuckerzahl umgerechnet u. daraus der Milchzuckergeh. abgeleitet werden. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **62**. 170—98. Juli/Aug. 1931. Düsseldorf, Chem. Unters.-Amt der Stadt.) GGOSZFELD.

D. F. Fisher and E. L. Reeves, Arsenical and other fruit injuries of apples resulting from washing operations. Washington: Gov't Pr. Off. 1931. (12 S.) 8°, 10 c.

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

**J. Davidsohn**, *Die Extraktion der Öle und Fette nach patentiertem Verfahren*. Zusammenstellung der deutschen Patentliteratur. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**. 153—56. 205—07. 219—21. 1931.) SCHÖNFELD.

**J. Ehrlich**, *o-Dichlorbenzol als Fettlösungsmittel*. (Matières grasses-Pétrole Dérivés **23**. 9170—71. 15/5. 1931. — C. 1931. I. 1849.) SCHÖNFELD.

**J. Bougault und G. Schuster**, *Die Zusammensetzung der Sheabutter*. Nach dem Verf. von HILDITCH (Oxydation der ungesättigten Glyceride mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton, wobei Überführung des Ölsäurerestes in den Azelainsäurerest (vgl. C. 1930. II. 2971 u. 1931. II. 930) eintritt, wurden ermittelt: Tributyrin 3,10, Dibutyrostearin 3,10, Arachidopalmitin 0,96, weiter (angenähert): Dipalmitoolein 19, Dibutyrolein 54, Palmitodiolein 19%. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 362—64. 24/8. 1931.) GD.

**Günther Hedhabny**, *Die Verwendung von Drogen und Arzneistoffen in der Seifenindustrie*. Vorschriften für medizin.-hygien. Seifen. (Österr. Seifen-Fachbl. **2**. 53—54. 73—75.) SCHÖNFELD.

**J. Davidsohn**, *Über medizinische Seifen und insbesondere über Seifen des Deutschen Arzneibuches*. VI. (Vgl. C. 1931. II. 2634.) (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 380—81. 25/8. 1931.) SCHÖNFELD.

**Stanley R. Jamellier**, *Eine praktische Methode zur Isolierung der Fettsäuren aus einem unbekanntem Fett oder Öl*. Das Fett bzw. Öl wird mit einem Überschuß von starker alkoh. KOH vollständig verseift, in W. gel. u. die Lsg. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden abfiltriert, in Ä. gel. u. noch einmal filtriert. Allenfalls vorhandenes W. wird im Scheidetrichter abgetrennt. Nach Abdampfen des Ä. werden die verschiedenen Konstanten der Fettsäuren bestimmt. Durch fraktionierte Krystallisation aus 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. werden sodann die gesätt. Fettsäuren abgeschieden. Die zurückbleibenden fl. Fettsäuren werden in die Pb-Salze überführt u. als solche in eine ätherlösliche u. eine ätherunl. Fraktion geteilt. Die Pb-Salze werden schließlich wieder in die Fettsäuren überführt u. diese durch fraktionierte Vakuumdest. weiter getrennt. Vf. gibt eine tabellar. Übersicht über die physikal. Konstanten einiger Fettsäuren. (Chemist-Analyst 20. Nr. 5. 4—5. Sept. 1931. Westfield, Mass.) JUZA.

**Lloyd M. Brown**, V. St. A., *Extraktion von Öl aus Pflanzenstoffen*, darin bestehend, daß das Gut, insbesondere Sojabohnen, Baumwollsamens, Getreidekeimlinge, Leinsamen u. dgl. mit einer flüchtigen alkal. Lsg., z. B. mit NH<sub>4</sub>OH, Hydrazin, Methylamin, in der Wärme behandelt wird, um die Bitter- u. Schleimstoffe aus-zuziehen; anschließend folgt eine weitere halbstündige Behandlung mit starkem wss. NH<sub>3</sub> bei 82<sup>0</sup>, um das Material zu lockern. Das so vorbereitete Gut wird mehrmals mit den bekannten Fettlösern (Di-, Trichloräthylen, CCl<sub>4</sub>, Bzl., Petroleum, Naphtha, PAe., A.-Ae.-Gemischen) w. oder k. extrahiert, u. das restliche Lösungsm. wird mit w. Luft, Druckluft, einem neutralen Gas, Trockendampf oder CO<sub>2</sub> ausgetrieben. Die weitere Reinigung u. Aufarbeitung des Lösungsm. u. Öls geschieht in bekannter Weise. (F. P. 702 969 vom 13/9. 1930, ausg. 22/4. 1931.) ENGEROFF.

**James Francis Stallard**, England, *Reinigung von Öl*, dad. gek., daß man eine Lsg. von 4 Teilen NaOH, 8 Teilen W., 4 Teilen Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> u. 4 Teilen Talkum in einem Behälter in Form von Regen auf die Öloberfläche tropfen läßt. Die Reinigungsfl. kann durch Umpumpen wiedergewonnen werden. (F. P. 705 220 vom 6/11. 1930, ausg. 2/6. 1931. E. Prior. 11/11. 1929. E. P. 342 400 vom 11/11. 1929, ausg. 26/2. 1931.) ENGEROFF.

**Arthur Michael**, Australien, *Verfahren, Ricinusöl geruchlos und geschmacklos zu machen*. Man fügt zu dem etwa auf den Kp. erhitzten Ricinusöl etwas Saccharin u. Vanillin hinzu. Nach dem Auflösen dieser Zusatzstoffe gibt man in das erkaltete Öl noch etwas Lemon- u. Pfefferminzöl hinzu. (Aust. P. 20 127/1929 vom 17/5 1929, ausg. 29/4. 1930.) ENGEROFF.

**Kurt Hentschel**, Schweden, *Herstellung weicher Seife aus Leimfetten oder Gemischen von Leimfetten mit anderen Fetten, Harzen o. dgl.* Man verseift den Fettansatz mit einer Kalilauge, die höchstens 2,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aussalzend wirkende Bestandteile, wie z. B. KCl, enthält. Durch Zugabe von W. kann solche Seife auf 240—300<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ausgebeutet werden. (E. P. 346 389 vom 29/1. 1929, ausg. 7/5. 1931. D. Prior. 29/1. 1929.) ENGEROFF.

**Orient Soap Works**, London, und **Harold Swithenbank**, London, *Seife zum Bläuen und Weifen von Wäsche*, dad. gek., daß sie bis zu 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „Alkaliblau“ oder „Lösliches Blau“ („Soluble Blue“) u. eine so große Menge Alkali enthält, daß die Seife durch das Blau nicht gefärbt wird, während bei Zusatz einer genügenden Wassermenge die blaue Farbe hervortritt. Enthält die Seife genügend Alkali, so kann der Farbstoff der Seife direkt zugesetzt werden, bei Neutralseifen wird den Seifen mit dem Farbstoff noch Wasserglas zugesetzt. (E. P. 349 003 vom 15/4. 1931, ausg. 11/6. 1931.) SCHMEDES.

D. N. Jackman, The chemistry of laundry materials. London: Longmans 1931. (246 S.) 8<sup>0</sup>. 6s. net.

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

**W. Schramek** und **C. Schubert**, *Über die Gewichtsverluste der Baumwolle in der Wasserstoffsüberoxydbleiche im Vergleich mit der Beuch-Chlorbleiche*. Vf. haben die

übliche Chlorbleiche mit vorhergehender Beuche bei 115—135° mit einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche bei 80—90°, ohne Beuche, verglichen u. finden, daß bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung, namentlich bei geringerem Garnmaterial, der Gewichtsverlust erheblich geringer ist als bei der alten Methode. Noch kleiner ist er bei einmaliger Bleiche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. einer Cl-Nachbleiche. Die Ursache für diese Erscheinungen ist der starke Angriff auf die Faser bei der Beuche; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche mit Beuche ist daher unrationell. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 313—14. Sept. 1931.)

FRIEDEMANN.

—, *Entschlichten von Kunstseide*. Zum Entfernen der Leinölschlichte von Kunstseide wird „Desilpon“ der Firma ZSCHIMMER u. SCHWARZ, Chemnitz, empfohlen. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 550—51. 30/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

—, *Kunstseidenveredelung*. Nach Besprechung der zum Vorbereiten der Kunstseide u. zur Ausrüstung von kunstseidenen Geweben u. Gewirken benutzten Mittel wird die *Avivierpaste RB 99* der Firma R. BERNHEIM, Augsburg-Pfersee empfohlen, die bereits in sehr geringen Konz. einen besonders weichen Griff gibt. Die in neueren Kunstseidemaschinen benutzte Spannungsausgleichsvorr. verhindert das Ausziehen der Fäden. (Kunstseide 13. 329—30. Sept. 1931.)

SÜVERN.

**Anton Volz**, *Die Ausrüstung von Vistragarnen und daraus hergestellten Geweben und Gewirken*. Für die gesamte Ausrüstung von Vistragarnen u. Geweben, also Vorreinigung, Bleiche, Färbung u. Appretur wird *Gardinol CA* empfohlen. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 539—41. 23/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

**John Sterling**, *Die Mattierung von Acetatgeweben*. Vf. bespricht die Behandlung von Geweben mit Acetatketten u. Rohseidenschuß. Das Entbasten der Seide u. das Mattieren der Acetatseide wird in einem Arbeitsgang ausgeführt, indem man zuerst mit W. von 40° ansetzt, auf 50° anwärmt, 8—10% Olivenölseife vom Gewicht der Ware zugibt u. allmählich auf 80° anheizt. Ist die Seide entbastet, so steigert man die Temp. auf 85—95°, wobei das Acetat matt wird. (Textile World 80. 1202—03. 26/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

**Walter Fermazin**, *Pineöl in der Celluloseindustrie*. Zusatz von Pineöl zum Entbastungsbad von Acetatnaturseidenmischgeweben u. zur Spinnlg. von Celluloseestern erhöht die Faserfestigkeit u. wirkt stabilisierend auf Nitrolacke u. rauchloses Schießpulver. (Chem.-Ztg. 55. 613. 12/8. 1931.)

H. SCHMIDT.

**G. H. Chidester**, *Sulfitstoff aus Swamp Black Gum (Trupelobaum)*. Aus *Swamp Black Gum (Nyssa biflora)*, *Trupelobaum*, einem Hartholz des südlichen Nordamerika, kann man nach dem Sulfitverf. einen leicht bleichbaren Stoff erhalten, der in der Faserfestigkeit dem aus Fichte wenig nachsteht u. zu allen Papieren verarbeitet werden kann. (Paper Trade Journ. 93. No. 10. 51—54. 3/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

**Aleks. Lampén** und **Ilmari Koskinen**, *Der Einfluß der Sulfitkochen auf das Gewicht der Zellstoffasern*. (Vgl. C. 1931. II. 2238.) Vff. finden, daß mit fortschreitender Kochung das Gewicht der Fasern regelmäßig, bis auf etwa 2/3 des Anfangsgewichts, abnimmt. (Zellstoff u. Papier 11. 573—75. Okt. 1931.)

FRIEDEMANN.

**George J. Ritter**, **F. A. Simmonds** und **R. M. Seborg**, *Einfluß der Behandlung in der Kugelmühle auf die Festigkeitseigenschaften eines durch Chlorierung gewonnenen Zellstoffes*. Inhaltgleich mit der C. 1931. II. 1079 ref. Arbeit. (Paper Trade Journ. 93. Nr. 11. 45—46. 10/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

**G. Katrowski**, *Vulkanfaserfabrikation*. Beschreibung der Herst.-Prozesse. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyslennosti i Torgovlij] 1931. 280—81. Juni.)

KEIGUELOUKIS.

**J. W. Berriman**, *Der Wert von pH-Messungen für den praktischen Papiermacher*. Vf. betont den Wert von pH-Messungen bei der Harzleimung u. W.-Reinigung u. erläutert die Theorie der Leimung u. der pH-Messung. Für die prakt. Anwendung in der Papierfabrik erscheint Vf. das elektrolyt. Verf. zu umständlich u. kostspielig u. er empfiehlt das Verf. mit einer abgestuften Serie von Indicatoren für die pH-Werte von 3—11. (Paper-Maker 82. Suppl. LVIII—LX. 1/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

—, *Die Messung der Luftdurchlässigkeit eines Papiers*. Unter Hinweis auf die Bedeutung der Luftdurchlässigkeit von Papieren wird für deren Prüfung ein App. empfohlen, bei dem das zu prüfende Papier fest auf ein Rohr von 8 cm Durchmesser aufgeklemt ist; das untere Ende des Rohres taucht in W. u. das Ganze ist mit einem Kontergewicht so ausbalanciert, daß das Gewicht noch eine bestimmte Menge W. kompensiert, für sehr poröse Papiere z. B. 10 mm. W.-Höhe, für wenig poröse 50 mm. Dadurch herrscht im Rohrrinnern ein Unterdruck, der die eingestellte W.-Menge in bestimmter Zeit durch die durch das Papier durchtretende Luft verdrängt. Die W.-Ver-

drängung kann an einer Skala abgelesen werden u. man mißt nun die zur Erreichung des festgesetzten Endpunktes benötigte Zeit in Sek. War die Skala von 0—100 geteilt u. die Zeit  $n$  Sek., so ist, da die Oberfläche des Papiers 50 ccm beträgt, die Porosität  $\frac{100}{50 \times n}$  cm<sup>2</sup>. Es ist anzugeben, ob mit 10 oder 50 mm Unterdruck gearbeitet wurde. (Moniteur Papeterie Belge 11. 396. 399. Juni 1931.) FRIEDEMANN.

**Mark W. Bray und J. Wiertelak**, *Normalmethoden zur Analyse von Holz und Zellstoff, welche im Forest Products Laboratory der Vereinigten Staaten in Madison, Wisconsin, im Gebrauch sind.* (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 25. 203—34. 1931.) SCHÖNFELD.

**H. W. Laymon**, *Zellstoffbewertung. Amerikanische und englische Zellstoffprüfungs- methoden.* (World Paper Trade Rev. 96. 443—48. 482—85. 7/8. 1931. — C. 1931. II. 1222.) FRIEDEMANN.

**Warren F. Moore und William R. Willets**, *Bewertung ungebleichter Zellstoffe.* (Vgl. auch C. 1930. II. 2851.) (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 15. 10—12. 14. 11/4. 1931.) FRIEDEMANN.

**E. Berl und H. Staudinger**, *Die mechanischen Eigenschaften von Kunstseide und ihre Prüfung.* Vff. besprechen die Unters. von Reißfestigkeit u. Dehnung trockener u. nasser Kunstseide unter Bezugnahme auf die Richtlinien des REICHAUSSCHUSSES FÜR LIEFERBEDINGUNGEN (RAL) u. des BUREAU INTERNATONAL POUR LA STANDARDISATION DES FIBRES ARTIFICIELLES (BISFA). Sie besprechen die Appa- ratur, die gleichmäßig u. ruckfrei arbeiten muß, die Einspannlänge (50 cm), die Fall- geschwindigkeit (optimal 10 cm in 25 Sek., üblich 10 cm in 12,5 Sek.), die Einflüsse der Luftfeuchtigkeit u. der Temp., die sehr groß u. für alle Kunstseidenarten ver- schieden sind u. die Ausführung der Festigkeitsprüfung nasser Fäden. Vff. netzen die Kunstseide mit einer 0,5%<sub>0</sub>ig. Lsg. von *Nekal AE* an; sie finden, daß die Naß- festigkeit auch prozentual um so höher ist, je fester die Seide trocken ist. Die Prüfung der Naßfestigkeit erscheint sicherer u. wichtiger als die der Trockenfestigkeit. (Chem.- Ztg. 55. 749—52. 30/9. 1931.) FRIEDEMANN.

**Urbain Jules Léon Thuau**, Frankreich, *Degummieren von Textilpflanzen.* Man behandelt die Faserstoffe in einem Bad, das eine einfache, nicht substituierte *Naphthalin- sulfosäure* in Ggw. oder in Abwesenheit von Mineralsalzen enthält. (E. P. 354 897 vom 31/5. 1930, ausg. 10/9. 1931. F. Prior. 15/6. 1929.) ENGEROFF.

**Constant Peeters**, Belgien, *Entfetten von Textilstoffen.* Man verwendet ein wasserl. Fettlösungsm., welches ermöglicht, das Entfetten, Trocknen u. Waschen gleichzeitig durchzuführen. Verfahrensgemäß werden benutzt *primäre Alkohole*, Acetone, deren Substitutionsprodd. u. Derivv. (F. P. 693 702 vom 11/4. 1930, ausg. 24/11. 1930. Blg. Prior. 12/4. 1929.) ENGEROFF.

**Waldemar Zänker**, Deutschland, *Verfahren zum Beschweren von Natur- und Kunstseide*, dad. gek., daß man den die Metallsalze enthaltenden Bädern Neutralsalze, vorzugsweise *Mg-Salze* zusetzt. Beim Einbadverfahren, bei dem die Metallsalze u. die Phosphate in einem angesäuerten Bade zusammen angewendet werden, verwendet man als Säure zweckmäßig nur *Phosphorsäure* u. als Neutralsalze *Mg-Salze*. Man kann auch nur einen Teil der Phosphorsäure in freier oder gebundener Form dem Metall- salzbade zusetzen u. den anderen in einem besonderen Bade einwirken lassen. An Stelle der Schwermetallsalze u. Neutralsalze kann man auch Doppelsalze, wie  $(NH_4)_2SnCl_6$  verwenden. Zweckmäßig stellt man beim Einbadverf. die Säurekonz. so ein, daß der  $pH$ -Wert des Bades bei Zimmertemp. 0,8—21 u. bei 50° 0,4—1,7 beträgt. Bei kontinuierlicher Durchführung des Verf. kann der  $pH$ -Wert des Bades durch Zusatz von Phosphaten oder freier Phosphorsäure konstant gehalten werden. Vorr. zur Durchführung des Verf. sind durch Zeichnungen erläutert. (F. P. 702 964 vom 12/9. 1930, ausg. 22/4. 1931. D. Prior. 13/9. 1929, 21/3. u. 25/7. 1930.) SCHMEDES.

**Celanese Corp. of America**, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **Herbert Platt**, Cumberland, *Verfahren zum Beschweren von organischen Cellulose- derivaten*, dad. gek., daß man die Cellulosederivv., wie *Celluloseester* u. *-äther*, mit Lsgg. von Schwermetallsalzen, wie *Zinnchlorid* oder *Zinkchlorid*, die eine quellende Wrkg. auf die Cellulosederivv. ausüben, bei ca. 40—65° imprägniert, dann wäscht u. zur Fixierung der Metallsalze mit Phosphat- oder Silicatlsgg. behandelt. Beim Beschweren mit Metallsalzen, die keine quellende Wrkg. auf die Cellulosederivv. ausüben, müssen

den Metallsalzlsgg. noch Quellungsmittel zugesetzt werden. (A. P. 1 806 048 vom 22/9. 1925, ausg. 19/5. 1931.) SCHMEDES.

**Josef Hirschberger**, South Orange, New Jersey, *Mattieren fertiger Kunstseide*. Man behandelt die Kunstseide mit der Lsg. gewisser, undurchsichtiger, nicht verseifeter *Wachse* in organ. Lösungsm., z. B. in  $\text{CCl}_4$ , u. trocknet danach das Behandlungsgut. Verfahrensgemäß eignen sich *Carnaubawachs*, *Candelillawachs*, gelbes *Bienenwachs*. (A. P. 1 819 241 vom 24/1. 1928, ausg. 18/8. 1931.) ENGEROFF.

**N. V. J. A. Carp's Garenfabrieken**, Holland, *Matte Kunstseide*. Die Kunstseide wird mit einer Emulsion unl. organ. Säuren in W. imprägniert u. danach mit einer Lsg. von Metallverb., wie z. B. Hydroxyden, die mit den Säuren unl. Ndd. geben, behandelt. (Holl. P. 23 648 vom 24/5. 1929, ausg. 16/2. 1931.) ENGEROFF.

**Carl Hamel Akt.-Ges.**, Schönau b. Chemnitz, *Verfahren zum Weichmachen von Fäden oder Garnen aus vegetabilischen Fasern*, insbesondere Hanfgarn, vor ihrer weiteren Verarbeitung, dad. gek., daß die Fäden oder Garne unmittelbar vor ihrer Weiterverarbeitung der Einw. von k. *Alkalilauge* oder wss. *Ammoniak* ausgesetzt u. hierauf in noch feuchtem Zustand weiterverarbeitet werden. (D. R. P. 531 080 Kl. 8k vom 24/5. 1930, ausg. 4/8. 1931.) BEIERSDORF.

**I. P. Weleschew**, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Garn aus Meerlang*. Meerlang, wie *Mongotia*, *Rhisolfonicum*, *Cladofora* u. *Hydrodictyon*, wird zwecks Erhöhung der Festigkeit entweder während des Zwirnehmens mit einer Leimlsg. oder nach dem Zwirnen mit einer verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. (Russ. P. 20 266 vom 15/10. 1929, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Joseph Francis King, Thomas M. Donahue und John E. Donahue**, Portland, Maine, *Verbesserung von Papierstoff* durch Behandlung mit einem Gemisch von 4 Tln. Na-Perborat, 1 Teil  $\text{MgCO}_3$ , 1 Teil  $\text{MgSO}_4$ , je 0,5 Teile Cocosölseife,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Gerstenmalz u.  $\text{NaHSO}_3$ . (A. P. 1 822 779 vom 28/1. 1931, ausg. 8/9. 1931.) M. F. MÜ.

**Wssesojuzni náutschnoisledowatelni institut drewessini**, U. S. S. R. (Erfinder: **J. G. Chintschin und B. J. Kukis**), *Verfahren zum Leimen von Papier*. Der Papiermasse wird vor oder während der Behandlung mit Harzleim 0,5—1% einer Ätzalkali- oder Sodalsg. zugesetzt. (Russ. P. 20 443 vom 7/1. 1929, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Creszenzia Glaser**, Frankreich, *Musterungsverfahren*. Eine Acetylcellulose- oder dgl. Folie wird auf eine mustergemäß stellenweise mattierte Metallfläche mit einer Gummiwalze aufgepreßt. Dann wird auf diese Folie ein Abziehbild — bestehend aus einem Papier mit ll. Zwischenschicht, auf der eine bedruckte Lackschicht liegt, — aufgebracht. Nach dem Entfernen des Papiers liegt der Schutzlack außen. Die Acetylcellulosefolie wird von der Unterlage abgelöst u. dient zur Herst. von Lampenschirmen, Reklameplakaten usw. (F. P. 37 009 vom 5/6. 1929, ausg. 22/9. 1930. Zus. zu F. P. 628 734; C. 1928. I. 609.) BRAUNS.

**Gossudarstvennoe wssesojuznoe objedinenie bumashnoi promyshlennosti**, U. S. S. R. (Erfinder: **M. M. Sserebrjani**), *Verfahren zur Herstellung von Pappe aus Mineralstoffen*. Asbest, Schiefer o. dgl. werden in Stückform bis auf 7—12% entwässert, zerkleinert u. das Fasermaterial von dem Pulver getrennt. Die Fasern werden darauf mit einer zur Bldg. der Pappe erforderlichen Menge gepulverten Asbest, Schiefer, Glimmer oder Glas u. gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels, wie Kreide, Gips, Lehm u. Alaun, vermisch u. in üblicher Weise auf Pappe verarbeitet. (Russ. P. 20 319 vom 10/5. u. 11/5. 1926, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Arthur P. Allen**, San Mateo, Californien, *Herstellung von Fiberpappen, Dachschindeln od. dgl.* aus Holzschliff, der zunächst mit einer Lsg. eines Mono- oder Disaccharids, der ein Polysaccharid zugesetzt worden ist, getränkt wird, die etwa 100° h. ist u. etwa 30—90 Min. einwirkt. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. abgezogen u. der imprägnierte Holzstoff durch Pressen geformt. Eventuell werden dem Prod. baktericide u. feuerwiderstandsfähige Stoffe zugemischt. (A. P. 1 824 421 vom 9/7. 1927, ausg. 22/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Verein für chemische Industrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a/M. (Erfinder: **Roland Runkel**, Mainz-Mombach, und **Ludwig Scheffer**, Frankfurt a/M.), *Verfahren zum Aufschließen und Bleichen pflanzlicher Rohstoffe aller Art unter Mitverwendung elementaren Chlors*, welches in Lsg. oder Mischung mit einer zirkulierenden Mischfl. in den Faserbrei eingeleitet wird, dad. gek., daß man dem Inhalt eines Bleichholländers kontinuierlich mittels eingetauchter Waschtrommel mengenmäßig regulierbare Fl.-Anteile entzieht u. mittels einer Pumpe einem an sich bekannten Strahlapp. zuführt, in den gleichzeitig elementares  $\text{Cl}_2$  eintritt, u. das Gasfl.-Gemisch aus dem Strahlapp.

dem zirkulierenden Faserbrei im unteren Teil des Bleichholländers wieder zuführt. Dazu eine Zeichnung. (D. R. P. 532 148 Kl. 55b vom 30/6. 1929, ausg. 25/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Verein für chemische Industrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a/M. (Erfinder: **Roland Runkel**, Mainz-Mombach), *Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfaserstoffen mittels Chlor* unter Vorbehandlung des Rohstoffes mit erweichenden Mitteln u. Zerfaserung vor der Chlorierung, gek. durch eine doppelte bas. u. saure Vorbehandlung. Eventuell erfolgt die Zerfaserung nach dem bas. Teil der Vorbehandlung. (D. R. P. 533 647 Kl. 55b vom 26/4. 1927, ausg. 22/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Gérard de Bartillat**, Frankreich, *Gewinnung von Cellulose* aus Holz durch Verkohlen mit einer Lsg. von SO<sub>2</sub> oder deren Salzen nach dem Verf. des Hauptpatentes, wobei unter erhöhtem Druck u. mit einem Überschuß von wenigstens 25% SO<sub>2</sub> gearbeitet wird. (F. P. 39 090 vom 11/4. 1930, ausg. 26/8. 1931. Zus. zu F. P. 692 105; C. 1931. I. 713.) M. F. MÜLLER.

**Industriekemiska Aktiebolaget**, Schweden, *Verfahren und Einrichtung zum Aufarbeiten der Schwarzlauge* von der Natronzellstofffabrikation durch Konzentrieren der Lauge u. Verbrennen der organ. Beimengungen unter Ausnutzung der Verbrennungswärme zum Konzentrieren u. Eindampfen der Lauge. An Hand von Abb. ist das Verf. in eingehender Weise erläutert. (F. P. 711 901 vom 21/2. 1931, ausg. 21/9. 1931. Schwed. Prior. 21/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Celluloseester*. An Stelle von freien Fettsäuren werden bei der Acyldilierung fl. in W. unl. *Chlorkohlensäure* angewendet, z. B. *Methylenchlorid*, *Äthylchlorid*, *Chlf.* Außer diesen können noch Fettsäureanhydride, niedrige oder höhere Fettsäuren zur Bldg. von gemischten Estern anwesend sein. Die Menge des angewandten Katalysators kann 0,5 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 1,2 Teile H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> betragen. 100 Teile Baumwolle werden mit 350 Teilen Essigsäureanhydrid, 6,5 Teilen NaHSO<sub>4</sub>, das 0,7 Teile freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält u. 350 Teilen Methylenchlorid vermischt. Die Lsg. ist nach 24 Stdn. klar, Erhitzen beschleunigt den Vorgang. Das Gemisch wird in Bzl. ausgefällt u. gewaschen. Die Acetylierungs- u. Lösungsmm. werden durch fraktionierte Dest. zurückgewonnen. Verwendung zur Herst. von *Fäden*, *Filmen* u. *plast. MM.* (F. P. 697 156 vom 7/6. 1930, ausg. 13/1. 1931. D. Priorr. 7/6. 1929, 25/9. 1929 u. 16/1. 1930.) ENGEROFF.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Celluloseester*. Die Acetylierung wird in zwei Teilen durchgeführt. Man behandelt die Cellulose (Linters, Sulfitzellstoff) in Form von Alkalicellulose oder ihren Quellungsprodd. mit Rhodanaten, Alkaliacetaten usw. zunächst mit Essigsäureanhydrid oder dem Anhydrid einer anderen organ. Säure in Ggw. von bas. Substanzen, z. B. Alkali, organ. Basen (Pyridin), Salzen schwacher Säuren u. starker Basen, u. läßt auf die erhaltenen Prodd. organ. oder anorgan. Esterifizierungsmittel mit einem sauren Katalysator, z. B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, halogenierten Oxyssäuren, organ. Sulfonsäuren, Säureanhydriden usw., einwirken. Als Esterifizierungsmittel u. gleichzeitig saurer Katalysator kann auch HNO<sub>3</sub> in gasförmigem Zustand verwendet werden. — Gebleichte Baumwolle wird 2 Stdn. in 5%ig. NaOH eingelegt, ausgedrückt u. getrocknet u. eine Stde. bei 100° mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das erhaltene Prod. enthält etwa eine Acetylgruppe auf 4 Moll. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> u. wird auf bekannte Weise mit 900 Teilen Eg., 300 Teilen Essigsäureanhydrid u. 10 Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weiter verestert. — Die gewonnenen Celluloseester finden für *plast. MM.*, *Filme*, *künstliche Fäden*, *Lacke* u. dgl., Verwendung. Weitere Beispiele, insbesondere zum Spinnen von Fäden aus der Primärlsg. oder aus *Acetylnitrocellulose*, die nicht denitriert zu werden brauchen u. weniger leicht entzündlich als diejenigen aus Kollodium sind, erläutern das Verf. (F. P. 705 309 vom 10/11. 1930, ausg. 4/6. 1931. Schwz. Prior. 14/11. 1929 u. 14/5. 1930. E. P. 343 889 vom 19/11. 1929, ausg. 26/3. 1931.) ENGEROFF.

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Frankreich, *Celluloseacetat*, hergestellt durch Acetylierung der Cellulose in Ggw. von 50—100% des Cellulosegewichts an *Methansulfonsäure* mit einem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. von weniger als 5%. Die *Häutchen* u. *Filme* aus diesen Prodd. sind besonders fest u. geschmeidig. (F. P. 705 546 vom 14/11. 1930, ausg. 9/6. 1931. E. Prior. 3/2. 1930.) ENGEROFF.

**Benno Borzykowski**, Deutschland, *Viscoseemulsionen*. Die der Viscose einzuverleibenden Stoffe werden ihr in Gestalt eines feinen Nebels, den man unter Zu-

hilfenahme einer geeigneten Zerkleinerungsvorr. erzeugt, zugefügt. (F. P. 702 756 vom 29/9. 1930, ausg. 16/4. 1931. D. Prior. 25/8. 1930.) ENGEROFF.

**William Mendel**, Amerika, *Beschleunigung der Viscosereifung*. Man fügt zu der Viscose 1—4% *Trinatriumphosphat* u. erhält auf dem Wege der abgekürzten Reifung eine haltbare Viscose. (F. P. 700 675 vom 14/8. 1930, ausg. 5/3. 1931.) ENGEROFF.

**Pierre-Léon-Émile-Vital Bourgeois**, Frankreich, *Kunstseide aus Viscose*. Man erhält Fäden aus regenerierter Cellulose erhöhten Gewichts, wenn eine Viscose zur Verarbeitung gelangt, der man im Laufe ihrer Herst. stärkehaltige Prodd. zugefügt hat. (F. P. 694 531 vom 25/4. 1930, ausg. 4/12. 1930.) ENGEROFF.

**Wolff & Co. Komm.-Ges. auf Aktien, Emil Czapek und Richard Weingand**, Deutschland, *Herstellung von Folien, Fäden und dergl. aus Viscoselösungen mittels Fällbäder*. Die Viscoselsg. wird, unmittelbar bevor sie in Gebilde geformt wird, ziemlich kräftig erhitzt, z. B. auf eine Temp. von 50°. (F. P. 698 307 vom 2/7. 1930, ausg. 29/1. 1931. D. Prior. 2/7. 1929.) ENGEROFF.

**I. J. Frenkel**, U. S. S. R., *Herstellung eines Fällbades für Viscose*. Weitere Ausldg. des Verf. nach Russ. P. 13 213 darin bestehend, daß dem Fällbad mindestens 0,11% FeSO<sub>4</sub> zugesetzt wird. (Russ. P. 20 268 vom 28/5. 1929, ausg. 30/4. 1931. Zus. zu Russ. P. 13 213 C. 1931. I. 3531.) RICHTER.

**Comptoir des Textiles Artificiels**, Frankreich, *Mattfäden aus Viscose*. Man verarbeitet eine Viscose, die aus einer besonders  $\alpha$ -cellulosereichen Cellulose hergestellt wurde u. zweckmäßig mehr als 7,5% Cellulose enthält. Nach kurzer Reifung verspinnnt man diese Viscose in ein Schwefelsäure-Sulfatbad, dessen Geh. an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mehr als doppelt so groß ist als der an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> des Fällbades kann völlig oder zum Teil durch ZnSO<sub>4</sub> oder ein anderes l. Sulfat ersetzt sein. Das Fällbad enthält z. B. im Liter 128 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 270 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 g ZnSO<sub>4</sub>. (F. P. 698 660 vom 8/7. 1930, ausg. 3/2. 1931. D. Prior. 29/7. 1929.) ENGEROFF.

**Soc. Lyonnaise de Soie Artificielle**, Frankreich, *Matte Gebilde aus Viscose*. Man verarbeitet Viscoselsgg., denen man einfache oder gemischte Estersalze einfacher oder mehrwertiger Phenole zugefügt hat, wie z. B. Phosphorsäureester des Phenols, gegebenenfalls zusammen mit Terpentinöl. (F. P. 705 639 vom 4/2. 1930, ausg. 10/6. 1931.) ENGEROFF.

**Henry Wanner**, Schweiz, *Herstellung von Korkstein*. Man erhitzt Korkschrot in einem Behälter unter Luftabschluß oder in einer O<sub>2</sub>-freien Atmosphäre, z. B. CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, bis auf 250—500°, gibt in den h. Behälter, ohne Luft zutreten zu lassen, eine gepulverte, bituminöse Substanz, z. B. Pech, zu u. vermischt das schm. Bitumen mit dem h. Korkschrot. Dabei kühlt sich der Schrot ab, worauf das Gemisch entleert u. in bekannter Weise unter Druck geformt wird. Man spart so das besondere Abkühlen des h. Schrots vor dem Vermischen mit dem Bindemittel. (F. P. 703 631 vom 13/10. 1930, ausg. 4/5. 1931. D. Prior. 16/10. 1929.) SARRE.

**Armstrong Cork Co.**, Lancaster, V. St. A., *Verzieren von Linoleum*. Man bringt auf hartes Flächenbelagsmaterial, z. B. Linoleum, vorzugsweise durch Drucken, einen Maskierüberzug auf, der in W. l. ist, langsam trocknet u. z. B. im wesentlichen aus 60 Teilen Schlemmkreide, 40 Teilen Glycerin u. 2—3 Teilen 24%ig. Seifenlsg. besteht. Hierauf wird der Verzierungsüberzug aufgespritzt u. danach das Maskiermaterial durch Schrubben entfernt. (Schwz. P. 144 549 vom 10/8. 1929, ausg. 16/4. 1931. A. Prior. 25/9. 1928.) SARRE.

**Wilhelm Spitschka**, Neue Gewebe. Mit e. Anh.: Die Bezeichngn. d. einzelnen Gewebe u. ihre Erkennungsmerkmale. Stuttgart: Franckh 1931. (61 S.) gr. 4°. = Spitschka: Textilatlas. Nachtr. Geh. u. in Lw. Mappe M. 8.—

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**Erich König**, *Richtlinien für den Betrieb einer modernen Kokerei*. (Brennstoff-Chem. 12. 373—77. 1/10. 1931. Buer-Scholven.) SCHUSTER.

**D. J. Demorest**, *Wärmebedarf und -verteilung in Nebenprodukte-Koksöfen*. (Fuels and Furnaces 9. 1057—60. 1066. Sept. 1931. Ohio State, Univ.) SCHUSTER.

—, *Fortschritt der Verkokungsanlage zu Rugby*. Beschreibung u. Betriebsergebnisse von kontinuierlichen Retorten nach WOODALL-DUCKHAM. (Gas Journ. 195. 730—31. 23/8. 1931.) SCHUSTER.

**J. G. King und J. H. Jones**, *Die Reaktionsfähigkeit von industriellem Koks*.



Zusammenfassende Mitteilung von Vers.-Ergebnissen. Einfluß der Ausgangskohle, der Verkokungsbedingungen, Zusammenhang zwischen Rk.-Fähigkeit u. Festigkeit, Rk.-Fähigkeit von Mischungen. Bedeutung der Rk.-Fähigkeit für die industriellen Anwendungsmöglichkeiten von Koks. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 143. 1065—67. 25/9. 1931.) SCHUSTER.

**K. Bunte und Walter Ludewig**, *Über Nachentgasung von Koks*. 6 Gas- und 4 Zechenkoke verschiedener Herkunft wurden unter stark vermindertem Druck in einer Stickstoffatmosphäre bei 1000, 1100 u. 1200°, zum Teil auch bei 900° 2 Stdn. lang entgast. Gasmenge u. -zus. wurden sowohl bei Proben von etwa 40 zu 40 cm ermittelt, als auch bei Entgasung in einem Zug. Die Koke wurden vor u. nach der Entgasung analysiert. Mit steigender Temp. zersetzten sich immer noch weitere Koksbestandteile. Die Zus. des Gases entsprach angenähert der von Wassergas. Der Aschengeh. der Koke nahm mit steigender Entgastungstemp. ab, was auf Umwandlung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zurückzuführen ist. (Gas- u. Wasserfach 74. 893—900. 921—25. 3/10. 1931. Karlsruhe.) SCHUSTER.

**Ralph E. Gibson**, *Herstellung und Verwendung von „Dryco“*. „Dryco“ ist Hochtemp.-Koks, der aus Mischungen von backenden u. nichtbackenden Kohlen gewonnen u. trocken gelöscht wird. Er besitzt bei guter Festigkeit hohe Reaktionsfähigkeit u. kann daher den rauchlos verbrennenden Halbkoks ersetzen. (Gas Journ. 195. 739—41. 23/8. 1931.) SCHUSTER.

—, *Das Verdicken von Benzolwaschöl*. Durch Ansteigen der Viscosität sinkt die Absorption infolge schlechter Diffusion, durch Ansteigen des Mol.-Gew. sinkt die Aufnahmefähigkeit infolge geringerer Dampfdruckerniedrigung des Bzls. Ursachen des Verdickens. (Gas World 95. Nr. 2461. Suppl. 16—17. 3/10. 1931.) SCHUSTER.

**D. V. Reid**, *Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Wirksamkeit von Reinigungsmassen*. Nach allgemeinen Ausführungen über die in der Praxis auftretenden Bedingungen der trockenen H<sub>2</sub>S-Entfernung in bezug auf den W.-Geh. der Reinigungsmassen, die Temp., die H<sub>2</sub>S-Konz. im Gas, den Teergeh. des Gases u. den Grad der Alkalinität der Massen wird die Vers.-Anordnung beschrieben, mit der laboratoriumsmäßig ein holländ. Raseneisenerz, ein Eisenoxydrückstand der Aluminiumindustrie u. ein „synthet.“ Oxyd aus Röstmasse der Schwefelsäurefabrikation untersucht wurden. Jede Masse weist einen günstigsten W.-Geh. auf, der im allgemeinen zwischen 25 u. 30% Feuchtigkeit lag. Die Aktivität zeigte ein leichtes, unregelmäßiges Ansteigen mit der Temp. (Gas Journ. 195. 742—45. Gas World 95. 291—94. Sept. 1931.) SCHUSTER.

**Hans Tropsch und Robert Kassler**, *Über die Befreiung des Koks-ofengases von Stickoxyd durch dessen katalytische Reduktion zu Ammoniak*. Stickoxyd läßt sich mit Molybdän- u. in geringerem Maße auch mit Wolframsulfid quantitativ in NH<sub>3</sub> überführen (210—230°). Die Methode von SCHUFTAN zur Best. der geringen, im Koks-ofengas enthaltenen NO-Mengen (Oxydation zu NO<sub>2</sub>, das mit m-Phenylendiamin colorimet. nachgewiesen wird) wird in abgeänderter Form genau beschrieben. Mit Hilfe der genannten Katalysatoren kann Koks-ofengas bei 180° unter 13—16 at Druck mit hoher Raumgeschwindigkeit ohne Eintreten von Nebenrkk. von NO befreit werden. (Brennstoff-Chem. 12. 345—48. 15/9. 1931. Prag, Kohlenforschungsinstitut.) SCHUSTER.

**J. Formánek**, *Beitrag zur Wärmetechnik der Braunkohlentrocknung nach dem Fleißnerschen Verfahren*. (Braunkohle 30. 874—81. 893—900. 10/10. 1931. Wohontsch [Tschechoslowakei].) BENTHIN.

**A. F. von Stahl**, *Erdöl und rezente Faulschlamme*. (Petroleum 27. 629. 26/8. 1931. Uusikirkko Vpl, Finnland.) NAPHTALI.

**Kurt Robert Ruzicka**, *Die kontinuierliche Rohöldestillation, System „Allan“*. Ausführliche Beschreibung mit zahlreichen Abbildungen u. Betriebsdaten. (Petroleum 27. 687—90. 23/9. 1931.) NAPHTALI.

**Arthur E. Northey**, *Asphaltbergwerk in Cuba*. Vork. u. Förderung von natürlich vorkommendem Asphalt in Cuba, der sich durch Beständigkeit bei Temp.-Wechsel u. andere Eigg. von den bekannten Naturasphalten vorteilhaft unterscheidet. (Engin. Mining World 2. 407—08. Juli 1931.) HOSCH.

**H. Suida und W. Janisch**, *Asphalte und Bitumen, Eignung im Bau- und Straßenbauwesen*. Nomenklatur, österreich. Handels- u. Unters.-Normen für Natur- u. Erdöl-asphalte: Asphaltunters. (Paraffinbest.), Best. des Asphaltgeh. von asphaltigen Baumaterialien, des Erweichungspunktes. Zulässiger Paraffingeh. in Erdöl-asphalten. Beobachtungen über die Verarbeitung der Asphalte zu fertigen Baumassen (Straßen-

deckenmischungen). (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen, Gruppe C. 168—72. 1930. Wien.)

CONSOLATI.

**C. S. Reeve und P. Hubbard**, *Nomenklatur bituminöser Stoffe*. Definitionen von Bitumen, Asphalt, Teer, Pech, bituminösen Fl. (Flux) in den Vereinigten Staaten. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen, Gruppe C. 163—67. 1930. New York.)

CONSOLATI.

**Heinrich Wiesenthal**, *Holzkonservierung und Imprägnierung*. (Kunststoffe 21. 205—06. Sept. 1931. — C. 1931. II. 1798.)

H. SCHMIDT.

**K. Havelik**, *Imprägnierung des Holzes gegen Fäulnis und Feuer*. Die konservierende Wrkg. der Teeröle auf das Holz in der freien Natur ist nicht bedingt durch die Giftigkeit der in ihnen enthaltenen sauren Öle, sondern durch ihre physikal. Eigg. Das mit Teerölen getränktes eingelassene Holz bekommt keine Risse u. läßt im imprägnierten Teil infolge O<sub>2</sub>-Mangels kein organ. Leben zu. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 100—05. 1930.)

K. O. MÜLLER.

**C. J. Chaplin**, *Mechanische Untersuchung von Holz sowie dessen Imprägnierung gegen Fäulnis und Feuer*. Die mechan. Prüfung von Holz, wie sie in den FOREST PRODUCTS RESEARCH LABORATORIES ausgeführt wird, u. die Methoden der Holz-konservierung in England werden besprochen. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 94—99. 1930.)

K. O. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Schwelung staubhaltiger Kohle*. Die getrocknete, zerkleinerte Braunkohle wird in einem Röhrenofen abgeschwelt, aus dem der Koks durch eine endlose Schnecke ausgetragen wird. Die teer- u. staubhaltigen h. Gase treten zuerst in einen Abscheider, in dem sie nur soweit abgekühlt werden, daß *Asphalt* sich kondensiert. Gleichzeitig wird ein Strom überhitzten Wasserdampfes eingeblasen, der eine Niederschlagung des Staubes bewirkt, so daß der *Dickteer* in dem folgenden, mit h. *Teer* berieselten Abscheider nur 3% Staub enthält. (F. P. 709 156 vom 12/1. 1931, ausg. 4/8. 1931. D. Prior. 21/1. 1930.)

DERSIN.

**Coal Carbonization Comp.**, Delaware, übert. von: **Charles Hayes**, Paris. *Verkokung von Kohle*. Eine wagerechte Retorte ist im Innern mit Rührvorr. versehen u. wird nur zur Hälfte mit Kohle beschickt. Während der Erhitzung wird die Kohle etwa den halben Weg der Retortenlänge hin u. zurückbewegt. Dadurch soll die Austreibung auch der hochsdd. Teeranteile begünstigt werden. (A. P. 1 810 828 vom 16/5. 1927, ausg. 16/6. 1931.)

DERSIN.

**Barrett Co.**, *Verkokung von Steinkohle und Destillation von Teer*. Man beschickt eine Dest.-Kammer mit einem Gemisch von Steinkohle u. Teer, nachdem der Boden mit einer Schicht Kohle bedeckt ist, so daß der Teergeh. der Charge im Innern höher als außen ist. Das Gemisch wird gemeinsam bis auf Koks abdest. (F. P. 702 968 vom 13/9. 1930, ausg. 22/4. 1931. A. Prior. 13/9. 1929.)

DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Tieftemperaturverkokung bituminöser Stoffe in Röhrenöfen*. Die innere Oberfläche der Verkokungsrohre, die aus Fe bestehen, soll mit einem anderen Stoff überkleidet werden, so daß die Verkokungsprodd. nicht mit dem metall. Fe in Berührung kommen. Dazu werden sie z. B. verzinkt, verbleit, verzinkt, calorisiert, verchromt, mit Si überzogen, versilbert, emailliert oder mit einem entsprechenden Einsatz versehen. Dadurch soll die Bldg. von Asphalt vermieden werden. Die Rohre können auch aus Spezialstahl, z. B. V<sub>2</sub>A oder „Nicrotherm“, bestehen. (F. P. 706 768 vom 1/12. 1930, ausg. 29/6. 1931. D. Prior. 2/1. 1930.) DERS.

**Tarkold Ltd.**, England, *Herstellung von Emulsionen oder Lösungen von Teer, Pech o. dgl.* (F. P. 588 016 vom 20/10. 1924, ausg. 28/4. 1925. E. Prior. 7/11. 1923. — C. 1926. I. 547 [D. R. P. 418107].)

DREWS.

**Thomas Ness Ltd., William Arthur Walmsley und Robert Hall Thompson**, Darlington, *Verfahren zur Herstellung von Bitumenemulsionen*. Die Emulgierung erfolgt mittels einer h. wss. Lsg. von Alkalisalzen der Phenole, insbesondere des  $\alpha$ -,  $\beta$ -Naphthols, Resorciins, Pyrogallols u. Carbazols. (E. P. 350 744 vom 24/6. 1930, ausg. 20/7. 1931.)

RICHTER.

**Flintkote Co.**, Boston, *Bituminöse Emulsionen*. In üblicher Weise hergestellt len bituminösen Emulsionen werden Stoffe zugesetzt, welche, wie Natriumaluminat, -zinkat oder -plumbat, mit der CO<sub>2</sub> der Luft unter Bldg. von Stoffen reagieren, die, wie Al(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> oder Pb(OH)<sub>2</sub>, ein schnelles Brechen der Emulsionen bewirken. (E. P. 350 040 vom 11/3. 1930, ausg. 2/7. 1931.)

KÜHLING.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, V. St. A., *Verwendung von Koksofeneteer*. Der Teer wird teilweise dest., u. das *Kreosotöl* wird abgetrennt u. für sich verwendet. Der *Pechrückstand* wird mit h. dünnen Teer innig vermischt u. darauf als Brennstoff zur Beheizung von Öfen der Stahlindustrie benutzt. (A. P. 1 812 829 vom 17/4. 1928, ausg. 30/6. 1931.) DERSIN.

**Barrett Co.**, V. St. A., *Teerdestillation*. Teerdampf wird in einem Überhitzer auf 500—600° erhitzt u. darauf unmittelbar mit einem Nebel von k. versprühtem Teer in Berührung gebracht, so daß dieser dest. wird. Die Dämpfe durchstreichen 3 Kondensatoren von verschiedener Temp., so daß fraktionierte Kondensation stattfindet. Der Ausgangsteer durchläuft im Gegenstrom zu den Dämpfen in indirektem Wärmeaustausch durch die Kondensatoren bis zu dem Kessel, in dem er versprüht wird. Von jedem Wärmeaustauscher können die verdampften Anteile des Rohteeres zu einem Kühler entweichen. (F. P. 707 402 vom 11/12. 1930, ausg. 8/7. 1931. A. Prior. 28/12. 1929.) DERSIN.

**Barrett Co.**, übert. von: **Stuart P. Miller**, Englewood, V. St. A., *Entphenolierung von Teerölen*. 100 Teile *Teeröle* (Phenolgeh. 10%) werden mit 500 Teilen *Kalkmilch* behandelt. Man trennt die Ca-Phenolatlg. von den Neutralölen, setzt die erstere mit 300 Teilen 15%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. um u. fällt aus der Na-Phenolatlg. nach dem Abtrennen des CaCO<sub>3</sub> die *Phenole* mit CO<sub>2</sub>. (A. P. 1 819 687 vom 14/11. 1924, ausg. 18/8. 1931.) NOUVEL.

**Timbrol Ltd.**, Rhodes bei Sidney (Erfinder: **John Griffith Peake**), *Australien, Gewinnung von Phenolen aus Teerölen*. Urteer- oder Schieferteeröle werden in bekannter Weise mit NaOH behandelt. Die Phenolatlgg. werden nach dem Abtrennen der Neutralöle zwecks Entfernung der Verunreinigungen im Vakuum dest. Dann erfolgt die Ausfällung der *Phenole* mit Hilfe von Säuren. (Aust. P. 26 041/1930 vom 4/4. 1930, ausg. 30/4. 1931.) NOUVEL.

**Comp. Internationale pour la Fabrication des Essences et Petroles**, Paris, übert. von: **Alfred Joseph**, Enghein, *Regenerieren von Gasreinigungsmitteln*. Zu E. P. 295 272; C. 1928. II. 2316 ist nachzutragen, daß die erschöpfte Reinigungsmasse zuerst der Einw. eines reduzierenden Gases, dann der Einw. eines h. oxydierenden Gases u. anschließend wiederum der Einw. eines reduzierenden Gases unterworfen wird. (A. P. 1 822 293 vom 14/5. 1928, ausg. 8/9. 1931. F. Prior. 8/8. 1927.) DREWS.

**Vereinigte Stahlwerke A.-G.**, Deutschland, *Entfernen von Naphthalin aus Gasen*. Die Gase werden mit feinst verteiltem W. gewaschen. Gegebenenfalls kann eine Behandlung der Gase mit Waschölen vorausgehen. (F. P. 710 936 vom 9/2. 1931, ausg. 31/8. 1931. D. Prior. 19/2. 1930.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Christian Schneider**, Neurössen), *Entschwefelung und Entstaubung von Gasen* u. zwar von Wassergas, Generatorgas u. ähnlichen Gasen, die von ihrer Gewinnung her katalyt. wirkende staubförmige Stoffe, wie Flugasche, Verbrennungsrückstände usw. mit sich führen, 1. dad. gek., daß man diesen Gasen, zwecks Oxydation der S-Verbb. zu S, Luft oder andere geeignete O-haltige Gase oder O<sub>2</sub> u. gegebenenfalls NH<sub>3</sub> zuführt u. den unter Einhaltung einer für die Rk. günstigen Temp. erzeugten S zusammen mit den staubförmigen Stoffen aus dem Gasstrom abscheidet. 2. dad. gek., daß man solchen Gasen, deren Geh. an katalyt. wirkenden staubförmigen Stoffen größer oder geringer ist als der für die Oxydation der S-Verbb. u. die Aufnahme des gebildeten S erforderliche, vor der Oxydation den Staubüberschuß entzieht bzw. katalyt. wirkende staubförmige Stoffe zuführt. (D. R. P. 533 111 Kl. 26d vom 15/1. 1928, ausg. 8/9. 1931.) DREWS.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Clarence J. Robinson**, West New Brighton, V. St. A., *Herstellung eines guten Leuchtpetroleums*. Rohparaffin wird aus Petroleumölen abgeschieden u. bei 675—750° gecrackt. Man erhält ein hochwertiges Gasolin u. ein gutes Leuchtöl, das zwischen 350 u. 560° F dest., D. 50—54° Bé u. eine Viscosität nach SAYBOLT von 330—460 bei 60° F besitzt. (A. P. 1 809 183 vom 10/11. 1922, ausg. 9/6. 1931.) DERSIN.

**Jules Eugène Goux**, Frankreich, *Crackverfahren*. Das Mineralöl wird verdampft, wobei die höchstsd. Anteile zurückbleiben, u. mit oder ohne Ggw. von W.-Dampf über Katalysatoren geleitet, die den Rk.-Raum durchwandern u. außerhalb wieder regeneriert werden, z. B. durch Einblasen h. Luft. Man arbeitet in einem Röhrenofen bei 425—575° je nach der Art des Öles u. verwendet als Katalysatoren 5—10 mm große Stücke von *Bimsstein*, *Fullererde*, *Aluminiumsilicat*, *Bauxit*, die mit geringen Mengen von Metalloxyden, z. B. von Ni, Co, Cu, Fe, Mn, Ce, imprägniert sind. Die erhaltenen

Spaltprodd. durchstreichen einen Wärmeaustauscher u. treten in eine Dest.-Kolonie, in der die schweren Anteile zurückgehalten werden. Anschließend erfolgt noch eine Entschwefelung in üblicher Weise. (F. P. 706 227 vom 14/2. 1930, ausg. 20/6. 1931.)

DERSIN.

**John C. Black**, Los Angeles, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Rohöl wird zunächst in Gasolin, leichtes Gasöl u. schweres Rückstandsöl durch Dest. u. Fraktionieren in einer Kolonne zerlegt. Das Rückstandsöl wird gerackt u. in einer Kolonne in Gasolin, leichtes Gasöl u. hochsd. Rückstandsöl getrennt. Letzteres wird in analoger Weise erneut behandelt. Die einzelnen Destillate werden vereinigt u. erneut fraktioniert. (A. P. 1 806 036 vom 8/10. 1928, ausg. 19/5. 1931.)

DERSIN.

**John C. Black**, Los Angeles, *Crackverfahren*. Rohes Erdöl wird zunächst entwässert u. darauf bei Temp. <300° F mit wasserfreiem  $AlCl_3$  oder  $FeCl_3$  innig vermischt. Die in Rk. getretenen ungesätt. Anteile u. das  $AlCl_3$  werden dann abgetrennt u. für sich in einer Spaltblase weiterbehandelt. Das mit h. Fraktionierkolonnenrücklauföl gemischte, von ungesätt. Bestandteilen befreite Öl wird dann einer Crackschlange u. von dort einer Dest.-Kolonie zugeführt, aus der die leicht sd. Anteile zur Kondensation gehen, während die hochsd. zu erneuter Behandlung gelangen. (A. P. 1 806 037 vom 14/11. 1928, ausg. 19/5. 1931.)

DERSIN.

**Pure Oil Co.**, Chicago, V. St. A., übert. von: **Cornelius B. Watson**, *Crackverfahren*. Das hochsd. Ausgangsöl wird in schnellem Strom in einer Rohrschlange auf 750—900° F unter relativ niedrigem Druck erhitzt, so daß eine Cracking noch nicht eintritt, u. dann mit hoher Geschwindigkeit in eine Rk.-Zone gegen einen entgegenkommenden Strom von auf 1000—1500° F erhitzten W.-Dampf gespritzt, so daß die Temp. der Öldämpfe schnell auf Spalttemp. gebracht wird. Durch eine über der Rk.-Zone angebrachte Kühlschlange findet eine schnelle Abkühlung der Dämpfe statt, ehe sie zu einer Fraktionierkolonne gehen. (A. P. 1 811 195 vom 9/2. 1927, ausg. 23/6. 1931.)

DERSIN.

**Gyro Process Co.**, Detroit, übert. von: **Cary R. Wagner**, Chicago, *Crackverfahren*. Das rohe Schweröl wird verdampft, die dampfförmigen Anteile gehen durch enge, gegebenenfalls mit  $Fe_2O_3$  als Katalysator beschickte Rohre, die auf etwa 1000° F erhitzt sind u. zwischen denen weitere Rohrstücke eingebaut sind, in denen eine Abkühlung infolge der Entspannung erfolgt. Die erhaltenen Prodd. werden danach durch fraktionierte Dest. getrennt. (A. P. 1 811 194 vom 21/8. 1928, ausg. 23/6. 1931.)

DERSIN.

**Roessler & Hasslacher Chemical Co.**, New York, übert. von: **Paul La Frone Magill**, Niagara Falls, V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden in Dampfform durch eine Suspension von Alkalimetall, besonders Na, in KW-stoffen geleitet. Das Verf. ist so eingerichtet, daß ein Teil der Dämpfe kondensiert u. das Kondensat die gebildeten Rk.-Prodd. von dem nicht umgesetzten Na hinwegführt. In einem Absetzgefäß wird das Kondensat von den mitgeführten Stoffen befreit. Es fließt dann als Dephlegmiermittel in die Verdampfungskolonie der Ausgangs-KW-stoffe. (A. P. 1 807 924 vom 25/11. 1927, ausg. 2/6. 1931.)

DERSIN.

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Edward G. Ragatz**, V. St. A., *Destillation von Petroleumölen*. Das Öl wird in einer Rohrschlange auf Dest.-Temp. erhitzt u. in eine Dest.-Kolonie eingeleitet, in der die leichter sdd. Anteile verdampfen. Gleichzeitig werden h. Öldämpfe in die Kolonne eingeführt. Die Vorerhitzung des Öles wird so gewählt, daß die Temp. des Öles etwa der des Dampfstromes entspricht. Das Rückstandsöl der Kolonne wird ohne Cracking erneut in einer Schlange aufgeheizt u. in einer Kolonne in fl. Öl u. Dampf getrennt. Letzterer wird in die 1. Kolonne eingeführt, während der fl. Anteil erneut in analoger Weise behandelt wird. (A. P. 1 806 023 vom 6/11. 1926, ausg. 19/5. 1931.)

DERSIN.

**Richard Lant** und **Wilhelm Koreska**, Wien, *Entwässerung von Petroleumölen*. (E. P. 343 105 vom 10/9. 1929, ausg. 12/3. 1931. — C. 1931. I. 2149 [Oe. P. 120 875].) D.

**Lewis H. Macomber**, Kalamazoo, V. St. A., *Reinigung von Paraffin*. Das Rohparaffin wird geschmolzen u. mit Rohbenzin versetzt. Dann wird es in einen App. eingeführt, in dem es auf Erstarrungstemp. abgekühlt wird, während gleichzeitig ein Stempel die M. zusammendrückt. Durch mit Löchern versehene Rohre, die in der App. vorgesehen sind, kann das ausgepreßte Öl abfließen. (A. P. 1 809 130 vom 13/5. 1929, ausg. 9/6. 1931.)

DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Klein**, Mannheim, **Hans Kähler**, Oppen a. Rh., und **Hermann Zorn**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zum Reinigen und Trennen von Gemischen von fetten oder mineralischen Ölen*

oder Destillations- oder Hydrierungsprodukten von Kohlen usw., insbesondere zur Abtrennung und Reinigung von Paraffin. Weitere Ausbildg. des Verf. zum Reinigen u. Trennen von Gemischen von fetten oder mineral. Ölen oder Dest.- oder Hydrierungsprodd. von Kohle usw. nach D. R. P. 471 076, dad. gek., daß man, insbesondere bei der Abtrennung u. Reinigung von Paraffin, Gemische von Formiaten niederer Alkohole mit solchen Lösungsmm. verwendet, die ein höheres Lösungsvermögen für Asphalte u. andere färbend wirkende Verunreinigungen als jene Ester besitzen. — Ein von Pech durch Vakuumdest. befreiter Braunkohlenschwefel wird mit der gleichen Gewichtsmenge eines Gemisches von 80 Voll. Methylformiat, 15 Voll. Benzol u. 5 Voll. Methanol verrührt, worauf die Hauptmenge des Lösungsm. durch Druckfiltration entfernt wird. Nach zweimaliger Behandlung wird der Rest des Lösungsm. verdampft. Die Ausbeute an weißem Paraffin beträgt 20% des angewandten Teerdestillats. (D. R. P. 532 686 Kl. 23b vom 18/1. 1930, ausg. 29/8. 1931. Zus. zu D. R. P. 471 076; C. 1929. I. 2378.) DERS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Martin Luther, Mannheim, und Hans Wille, Leuna), Verfahren zur Gewinnung hochoxydierter Produkte aus Kohlenwasserstoffen, wie Paraffinen, Wachsen u. dgl., in fl. Form durch Behandeln mit oxydierenden Gasen, Unterbrechung der oxydierenden Behandlung vor beendigter Oxydation, Abtrennung nichtoxydierter Anteile u. durch erneute Oxydation der letzteren, dad. gek., daß man die Oxydationsprodd. vor Beendigung der Oxydation dem Rk.-Gemisch durch physikal. Trennungsmethoden, mit Ausnahme des Schwitzprozesses, zweckmäßig durch Extraktion mittels eines Lösungsm., entzieht u. den nichtoxydierten Teil, gegebenenfalls mit frischem Ausgangsmaterial gemischt, von neuem der Oxydation unterwirft usw. Als Extraktionsmittel dient z. B. Methylalkohol. (D. R. P. 524 354 Kl. 12 o vom 26/8. 1925, ausg. 11/5. 1931.) M. F. M.

James W. Moorhead, Zelimople, Pennsylvania, Schmiermittel, bestehend aus einer Mischung von Harz, Ricinusöl u. Klauenöl, die mit Kohlendestillaten u. Terpentinöl verd. ist. (A. P. 1 824 443 vom 14/6. 1927, ausg. 22/9. 1931.) RICHTER.

Welsbach Co., übert. von: Frederick C. Nonamaker, Gloucester City, New Jersey, Schmiermittelkomposition, bestehend aus Glycerin u. Glykol, in denen zwecks Herabsetzung der Oxydationswrkg. Natriumthiosulfat gel. ist. (A. P. 1 822 449 vom 9/3. 1927, ausg. 8/9. 1931.) RICHTER.

I. B. Barsanow, U. S. S. R., Verfahren zur Reinigung von schweren Schmierölen. Die bei der ersten Reinigung von Mineralölen mit Alkali abfallenden Laugen von 3,5—4° Bé werden durch Zusatz von Ätznatron auf 5° Bé gebracht u. zum Behandeln der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in üblicher Weise vorgereinigten Schmieröle verwendet. (Russ. P. 20 238 vom 20/2. 1930, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

Filtrol Co. of California, übert. von: Daniel S. Belden, Los Angeles, California, Verfahren zum Reinigen gebrauchter Schmieröle. Die Schmieröle werden mit einem Absorptionsmittel, wie Ton, erhitzt u. die leicht siedenden Bestandteile unter Anwendung eines indifferenten Gases abdest. (A. P. 1 823 185 vom 8/6. 1929, ausg. 15/9. 1931.) RICHTER.

Standard Oil Co. of California, übert. von: Maroin L. Chappell, Los Angeles, V. St. A., Herstellung eines Motorbrennstoffs. Rohpetroleum wird durch Dest. in ein bis 437° F sd. Destillat u. in ein höher sd. Rückflußkondensat zerlegt. Letzteres wird erneut dest. u. ergibt noch eine zwischen 284° F u. 437° F sd. Fraktion. Der höher sd. Anteil wird mit AlCl<sub>3</sub> gecrackt u. ergibt ein < 284° F sd. Gemisch von KW-stoffen. Darauf werden die 3 Gasolinfraktionen gemischt. (A. P. 1 811 257 vom 22/1. 1927, ausg. 23/6. 1931.) DERSIN.

Juan Sanchez Arboledas, Preparacion mecanica de los carbonos. — Tomo I. Fasc. 2. Métodos de concentracion en el agua. Madrid: Impr. Cervantina 1930. (251 S.) 8°. 12.50.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

A. Küntzel und R. Biedermann, Die Entfernung des Kalkes aus der tierischen Haut durch Säuren und saure Salze. Aus klaren Kalklsgg. wird von Kollagen (vgl. C. 1930. II. 1644.) mehr Kalk gebunden als capillar aufgenommen, während bei den techn. Kalksuspensionen die capillare Kalkaufnahme überwiegt. Die maximale Gesamtkalkaufnahme wird in etwa 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Kalksuspensionen erreicht; sie beträgt dann ca. 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, bezogen auf das Trockenkollagengewicht; davon sind ca. 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub> als gebunden anzusehen. Dieser Anteil ist durch Titration mit Phenolphthalein nicht nachweisbar, was Vff. durch analoge Verss. an Gelatine zeigen. Bei mechan. Auflockerung des

Kollagens durch Ausrecken steigt dessen Aufnahmevermögen noch an. An verschiedenen Kalksalzen, wie sie beim Entkälken auftreten, wird festgestellt, daß sie in viel geringerem Maße von Kollagen gebunden u. leichter aus der Blöße ausgewaschen werden können als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Doch tritt dieses Verh. der Entkalkungsmittel gegenüber ihrer rein neutralisierenden Wrkg. prakt. zurück. Letztere ist davon abhängig, ob die Entkalkungsmittel in stande sind, die „Kollagensäure“, die den Kalk gebunden hält, in Freiheit zu setzen, d. h., ob sie eine größere Säuredissoziationskonstante aufweisen als Kollagen. Als solche nehmen Vff. den von ATKIN (C. 1925. I. 190) für Gelatine bestimmten Wert  $k_s = 2 \cdot 10^{-6}$  an. Säuren, deren  $k_s$  darüber liegt, z. B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , werden als „starke Entkalkungssäuren“ bezeichnet. Es wird gezeigt, daß sie unter gleichen Vers.-Bedingungen einen viel größeren Teil des ursprünglich gebundenen Kalkes aus der Blöße entfernen als die sog. „schwachen Entkalkungssäuren“ Borsäure u. Bisulfit, deren  $k_s < 2 \cdot 10^{-6}$  ist. Die Wirkungsweise der genannten Entkalkungsmittel bei verschiedenem Neutralisationsgrad wird im II. Teil der Arbeit an der Quellungsabnahme des ursprünglich alkal. gequollenen Kollagenstückes u. durch Best. seines Gesamtkalkgeh. nach Versäuerung gemessen. Bei gleichem Neutralisationsgrad verbleiben nach dem Auswaschen mit Bisulfit oder Borsäure noch ca. 60% des ursprünglich vorhandenen  $\text{CaO}$  in der Haut, während von Milchsäure nur 11,74%, von  $\text{HCOOH}$  15,2% u. von  $\text{HCl}$  nur 10,1%  $\text{CaO}$  nicht aus der Haut entfernt werden. Die Quellung, die von den starken Entkalkungsmitteln verursacht wird u. die Diffusion der unbrauchten Säure in das alkal. Hautinnere hemmt, wird bei Anwendung eines Pickelgemisches vermieden u. daher der Kalk besser herausgelöst; so verbleiben z. B. im Fall des  $\text{NaCl}$ - $\text{HCl}$ -Pickels nur noch 6,42% des  $\text{CaO}$  in der Haut. Bei Entkalkung mit Milchsäure-Na-Lactat- u. mit Essigsäure-Na-Acetattuffern bei verschiedenen Konz. von Säure u. Salz zeigt sich, daß eine Pufferung allein bei  $\text{pH} = 4$  eine Quellung nicht verhindern kann u. erst bei Hinzutritt der Pickelwrkg. durch Erhöhung des Salzzusatzes die Säurequellung zurückgedrängt wird. Die Entkalkung mit starken Entkalkungssäuren, die im einzelnen beschrieben wird, geht in 2 Stufen vor sich: 1. Abgabe von gebundenem Kalk an die Capillarfl., 2. Austauschadsorption oder Adsorptionsverdrängung (Ersatz der von der Haut gebundenen Ca-Salze durch Säure). Weitere Entkalkungsverss. wurden mit  $\text{NH}_4$ -Salzen angestellt, die sich dabei in ihrem Verh. je nach dem Grad ihres hydrolyt. Zerfalls den beiden genannten Entkalkungsgruppen nähern. Die  $\text{NH}_4$ -Salze schwacher organ. Säuren (Essigsäure, Milchsäure) werden als ideale Entkalkungsmittel bezeichnet, da sie nicht peptisierend wirken u., in steigenden Mengen angewendet, die Kalkentfernung begünstigen, ohne eine Säurequellung zu verursachen. Im III. (Versuchs)-Teil wird die Vers.-Methodik näher beschrieben u. zum Teil auf Betriebsverhältnisse ausgedehnt, wobei die aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten bestätigt werden. Bei Spaltung eines entkalkten dicken Hautstückes in 4 Schichten wurde festgestellt, daß bei Anwendung starker Entkalkungssäuren die Außenschichten fast keinen Kalk mehr enthalten, während schwache Entkalkungssäuren den Kalkgeh. aller Schichten ungefähr gleichmäßig herabsetzen. Tabellen, Diagramme. (Collegium 1931. 495—524. Sept.; Kolloid-Ztschr. 56. 207—25. Aug. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

SELIGSBERGER.

**A. T. Hough**, *Die Ausfällung von Gerbsäure mit Hexamethylentetramin in wäßriger Lösung*. Die Fällungsrk. zwischen Gerbsäure u. Hexamethylentetramin ist vom Mengenverhältnis der Komponenten u. besonders vom  $\text{pH}$ -Wert der Lsgg. abhängig. Ungeachtet der Mengenverhältnisse tritt immer bei  $\text{pH} = 5,6$  ein Maximum an Nd. auf. Das Maximum ist bei einem Verhältnis von 8 Gewichtsteilen Gerbsäure zu 17 Gewichtsteilen Hexamethylentetramin am größten. Durch Zusatz von Metallsalzen wird die Rk. noch empfindlicher. Mit einem Reagens, das sich aus 10 ccm gesätt. Zinkacetatlsg., 10 ccm 30%ig. Ammonacetatlsg., 1 ccm Eg. u. 10 ccm 30%ig. Hexamethylentetraminlsg. zusammensetzt, lassen sich mit bloßem Auge 1 Teil Gerbsäure in 200000 Teilen Lsg. nachweisen. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 15. 406—11. Cuir techn. 24. 320—23. Sept. 1931.)

GIERTH.

**A. T. Hough**, *Die Fixierung von Gerbstoff im Leder und ihr Einfluß auf die Analysenwerte*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1929. I. 339) Nach Aufzählung der verschiedenen Mineral- u. organ. Stoffe kolloidaler Natur, die zur Fixierung von freiem Gerbstoff im Leder verwendet werden, beschreibt Vf. sein Fixierungsverf. mit Hexamethylentetramin. Die Auswrkg. des Verf. auf die Zus. des Leders geht aus der Gegenüberstellung der Analysen zweier benachbarter Lederstücke des gleichen Croupens hervor, von denen das eine unbehandelt, das andere fixiert war. Der Wert für den ungebun-

denen Gerbstoff ist durch die Fixierung von 20,6 auf 10,9% gefallen. Da mit dem Hexamethylentetramin über 2% N in das Leder eingeführt werden, erscheint der Wert für „Hautsubstanz“ in der Analyse um 14% höher. Die Durchgerbungszahl erniedrigt sich dadurch von 72,5 auf 41,6. Da dem Fixierungspräparat Mineralsalz zugesetzt ist, steigt der Wert für die Mineralbestandteile von 1,48% beim unbehandelten auf 2,82% beim fixierten Leder an. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 15. 411—15. Cuir techn. 24. 324—25. Sept. 1931.) GIERTH.

**W. Markowitsch**, *Herstellung von Oberleder aus chromgarem Spalt*. Beschreibung der Herst.-Prozesse. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 277—78. Juni.) KEIGUELOUKIS.

**W. Sslepov**, *Ausarbeitung der Herstellungsmethode für kombiniertes, chrom-lohbares Fahlleder*. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Gerbverss. werden ausführlich beschrieben. Kombiniert gegerbtes Fahlleder besitzt rein chromgarem Fahlleder gegenüber gewisse Vorteile (W.-Undurchlässigkeit usw.). (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 271—73. Juni.) KEIGUEL.

—, *Herstellungsmethode für imprägniertes Chromschleder, welches in Tragversuchen geprüft wurde*. Ausführliche Beschreibung der Fabrikationsprozesse. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 270—71. Juni.) KEIGUELOUKIS.

**J. M. Kotljär**, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Haaren aus Pelzabfällen*. Die Pelzabfälle werden bis zur vollständigen Lsg. des Leders mit einer Disulfatlg. behandelt. (Russ. P. 20 251 vom 8/12. 1928, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**Otto Hecht**, Deutschland, *Appretieren von Leder*. Vegetabil. gegerbte Leder werden mit einer Mischung aus MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Kohlehydraten (Dextrin, Glucose), welche einen Zusatz von 6% Oxalsäure erhält, bei einer Temp. von 30° gewalkt. Zum Neutralisieren der im Leder befindlichen Oxalsäure werden nun die Leder mit einer Mischung aus Eiweißstoffen u. NaOH, welches mit Fettsäuren neutralisiert ist, nachbehandelt, wobei gleichzeitig ein Auskrystallisieren der Beschwerungsmittel auf dem fertigen Leder vermieden wird. (F. P. 709 985 vom 27/1. 1931, ausg. 17/8. 1931.) SEIZ.

**W. I. Jegorkin**, U. S. S. R., *Verfahren zum Extrahieren von Gerbstoffen*. Die zerkleinerten Gerbstoffe werden abwechselnd extrahiert u. gepreßt. (Russ. P. 20 253 vom 13/1. 1930, ausg. 30/4. 1931.) RICHTER.

**John Arthur Wilson**, Die Chemie der Lederfabrikation [The Chemistry of leather manufacturers]. 2. Aufl. Bis zur Neuzeit erg. dt. Bearb. von **Fritz Stäther** u. **Martin Gierth**. Bd. 2. Wien: Springer 1931. gr. 8°. (XII S., S. 439—1040.) Lw. M. 58.—

## XXIV. Photographie.

**S. E. Sheppard**, *Die relative Menge von photochemisch gebildetem Silber und Empfindlichkeitskeime im latenten photographischen Bild*. (Vgl. C. 1931. II. 2101.) Neuere Unterss. zeigten, daß die bei Belichtung freigewordene Silbermenge pro g AgBr bedeutend kleiner ist als die Menge der in der Emulsion enthaltenen Ag<sub>2</sub>S-Keime. Letztere ist von derselben Größenordnung wie das von **WEIGERT** u. **LÜHR** gefundene Ursilber, das nach Auffassung des Vf. wahrscheinlich aus Ag<sub>2</sub>S besteht. Es ergibt sich weiter, daß die Entwickelbarkeit eines Kornes nicht mit der Ggw. eines Keimes von genügender Größe verknüpft ist, sondern daß die Anordnung der Ag-Atome im Keim größere Bedeutung besitzt. (Photographic Journ. 71. 313—17. Science Ind. photographiques [2] 2. 281—87. Aug. 1931.) FRIESER.

**A. Steigmann**, *Die Bedeutung des Redoxpotentials verküppbarer Farbstoffe für photographische und photochemische Systeme*. Bei gegebenen alkal. Entwicklern hängt die Verschleierung photograph. Emulsionen durch verküppbare Farbstoffe auch vom Redoxpotential der Farbstoffe ab. Je positiver dieses ist, desto leichter scheint Verschleierung durch den Farbstoff einzutreten. Es kommt jedoch nicht darauf an, daß das Redoxpotential des Farbstoffes stark positiv ist, sondern, wie Verss. mit Hydro-sulfit zeigen, darauf, daß zwischen dem Reduktionsmittel u. dem verschleiernden Farbstoff eine genügend große Differenz der Redoxpotentiale besteht. Der verschleiernde Farbstoff wirkt selbst nicht verschleiernd, sondern katalysiert nur die Wrkg. des verschleiernden Reduktionsmittels. Die verschleiernden Farbstoffe gleichen den ebenfalls reduktionskatalysierenden Schleier- u. Belichtungskeimen photograph. Emulsionen. Beide Arten von Katalysatoren verhalten sich so, als ob sie das Red.-Potential

des wirksamen Reduktionsmittels negativer bzw. als ob sie das Oxydationspotential der reduzierbaren Substanz positiver machen würden u. zwar bei den Farbstoffen entsprechend deren Redoxpotential u. bei den Schleier- u. Belichtungskeimen entsprechend deren katalyt. Wirksamkeit. — In belichteten Systemen analog dem System Glutinin-Methylenblau äußert sich die Wrkg. des Lichtes so, als ob der lichtabsorbierende Farbstoff ein positiveres bzw. so, als ob der reduzierende, elektronenabgebende Körper des Systems ein negativeres Redoxpotential annehmen würde. Indem man die Redoxpotentialdifferenz zwischen Elektronendonator u. -Akzeptor vergrößert, indem man sich also dem Zustand bei der Dunkelred. nähert, erhöht man die Lichtempfindlichkeit des Systems. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **30**. 69—76. Aug. 1931. Heidelberg.) KLEVER.

**Rodolfo Namias**, *Das sekundäre Bild bei der Entwicklung mit Brenzcatechin und seine Verwendbarkeit*. Es werden die Vorgänge bei der Bldg. von sekundären Bildern bei Anwendung von sulfidfreien Brenzcatechinentwicklern mit Ätznatron- bzw. Natriumcarbonatzusatz untersucht u. die Anwendbarkeit dieser Methode für die Verstärkung der Deckung von Negativen besprochen. (Photogr. Korrespondenz **67**. 33—36. Aug. 1931. Mailand.) KLEVER.

**G. Kögel**, *Über die Natur der Verstärkung und Tonung organischer latenter Bilder*. Zur Ermittlung, ob ein Verstärkungs- oder Tonungsverf. auf Substitution oder auf Anlagerung beruht, wurden solche Verstärkungsverf. untersucht, bei denen der reduzierende Körper auf Grund seiner Natur chem. reduziert u. kein Metall ist. Die Vers. wurden an mit  $\beta$ -anthrachinonsulfosaurem Na imprägniertem Gelatinepapier durchgeführt. Durch Belichtung wird das  $\beta$ -anthrachinonsulfosaure Na reduziert u. in einem üblichen Uranbad getont. Die belichteten Stellen tonen dabei rotbraun. Wenn für je ein Mol.  $\beta$ -anthrachinonsaures Na je ein Ferrocyanuranmol. angelagert worden wäre, so würde man von der Tonung wenig merken, nach der Red. durch das belichtete  $\beta$ -anthrachinonsaure Na-Mol. setzt aber eine weitere Red. ein, die zu einer weiteren Anlagerung des Nd. führt. Es finden somit 2 Prozesse statt: 1. die chem. Red. u. darauf 2. eine Anlagerung im Sinne der physikal. Verstärkung. Die gleiche Verstärkung konnte auch mit Cu-, Fe- u. Pb-Cyaniden durchgeführt werden. (Photogr. Korrespondenz **67**. 4—5. Aug. 1931. Baden-Baden.) KLEVER.

**Mennenga**, *Schwefel-Senolltonung von Bromsilberpapieren*. Das angegebene Tonungsverf. beruht darauf, daß das Bromsilberbild in einer Senollsg. getont u. danach in einem Bleichbad mit Chromatzusatz gebleicht wird. Nach dem Bleichen wird das Bild in einer 1<sup>0</sup>/<sub>6</sub>ig. Natriumsulfidlg. wiederentwickelt. (Photogr. Rdsch. **68**. 350—51. Sept. 1931.) KLEVER.

**Erich Stenger**, *Photographische Kopierverfahren mit Hilfe der durch Licht eintretenden Entgerbung gegerbter Kolloidschichten*. VI. untersucht, ob es Vorteile bietet, die POINTEVINSche Rk. (Entgerbung von mit Fe-Salzen gegerbten Gelatine- oder Gummiarabikumschichten durch Belichtung) in die Praxis der künstler. Kopierverf. einzureihen. In den Fällen, wo der entgerbte Schichtteil angefärbt wird, ergibt sich der Vorteil, daß das Positiv direkt ohne Umweg über das Negativ hergestellt werden kann. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **30**. 108—12. Aug. 1931.) FRIESER.

**A. P. H. Trivelli** und **E. Lincke**, *Photomikrographie mit 312  $\mu$  Wellenlänge*. (Vgl. C. 1931. II. 2103.) Der KÖHLERSche App. zur Mikrophotographie im ultraviolettten Licht arbeitet mit der Wellenlänge 280 u. 278  $\mu$ . Dazu ist die Verwendung einer teuren Quarzoptik erforderlich. Vff. geben eine wesentlich billigere Apparatur an, welche mit der Wellenlänge 313  $\mu$  arbeitet, die durch Fl.-Filter aus dem Licht der Hg-Bogenlampe ausgesondert wird. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **30**. 85—87. Aug. 1931. Rochester, Kodak Lab.) FRIESER.

**K. Albert**, *Wasserfeste Tiefdrucke ohne Xylol*. (Vgl. C. 1931. I. 2115.) Nach Besprechung der üblichen Typen der Tiefdruckfarben wird ein Verf. angegeben, das die Vorteile der Wassertiefdruck- u. Öltiefdruckfarben vereinigt. Das Verf. beruht darauf, daß als Bindemittel eine Lsg. von Harzseifen in einem Gemisch aus W. u. wasserlöslichen organ. Lösungsm. verwendet wird. Dabei muß die Verdunstungsgeschwindigkeit derart abgestimmt sein, daß die Trockengeschwindigkeit der Drucke eine genügend große ist u. die Farbe nicht schon im Farbzeug verdickt. (Photogr. Korrespondenz **67**. 46—48. Aug. 1931. Wien.) KLEVER.