

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band I.

Nr. 26.

29. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Harold C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy, *Ein Wasserstoff-Isotop der Masse 2*. BIRGE u. MENZEL (C. 1932. I. 3) hatten zur Erklärung der Diskrepanz zwischen dem At.-Gew. des H aus chem. Analysen u. dem aus massenspekt. Beobachtungen die Annahme eines H-Isotops der M. 2 in $1/4500$ der Menge H^1 gemacht. Es wird thermodynam. berechnet, daß die Dampfdrucke der reinen Verb. $H^1 H^1$, $H^1 H^2$ u. $H^2 H^2$ über ihrer Krystallphase sich wie 1 : 0,37 : 0,29 verhalten u. angenommen, daß über der Fl. eine ähnliche Beziehung besteht. Deshalb wird eine Fraktionierung von H_2 bei Atmosphärendruck, eine zweite nahe dem Tripelpunkt ausgeführt; die letzten verdampfenden cem (von mehreren Litern) werden gesondert aufgefangen. Diese werden im Entladungsrohr auf das H-Atomenspektrum untersucht; Aufnahmen in 2. Ordnung eines 6 m-Gitters, Dispersion 1,31 Å pro mm. In der H_2 -Probe der Atmosphärendruck-Fraktionierung werden an den für H^2 aus der Theorie berechneten Wellenlängen (H_α , H_β , H_γ , ...) schwache Linien gefunden, die einer Intensität $1/4500$ der Hauptlinien entsprechen oder „Geister“ sein können. In der beim Tripelpunkt fraktionierten Probe sind diese Begleiter beträchtlich stärker, ihre Linienbreite ist etwas geringer als die der Hauptlinien (geringere Dopplerbreite); die H_α^2 -Linie ist in ein Dublett mit 0,16 Å Abstand aufgespalten. Die für die H^2 -Linien berechneten u. gefundenen Abstände von den H^1 -Linien sind:

	H_α	H_β	H_γ	H_δ
ber.:	1,793 Å	1,326 Å	1,185 Å	1,119 Å
gef.:	1,820 Å	1,315 Å	1,176 Å	1,103 Å

Die Verwechslung mit „Geistern“ oder mit H_2 -Linien wird als ausgeschlossen angegeben. Die Häufigkeit des H^2 zu H^1 wird nach den Aufnahmen in gewöhnlichem H_2 zu 1: 4000 oder geringer geschätzt, in dem Fraktionierungsrückstand zu 1: 800. — H^2 -Linien konnten nicht gefunden werden. (Physical Rev. [2] **39**. 164—65. 1/1. 1932. New York, Columbia Univ. u. Washington, Bur. of Stand.)
BEUTLER.

A. Carrelli, *Über einige Regelmäßigkeiten im Aufbau der Isotopen*. Es wird versucht, allgemeine Regeln aufzustellen, die die Zuordnung der Kerne vom Typus $4N_\alpha + 1$, $4N_\alpha + 2$, $4N_\alpha + 3$ zu den Kernen vom Typus $4N_\alpha$ ermöglichen. Nur wenige Ausnahmen von den angegebenen Regeln sind bisher bekannt. (Ztschr. Physik **75**. 111—14. 17/3. 1932. Catania, Kgl. Univ.)
BORIS ROSEN.

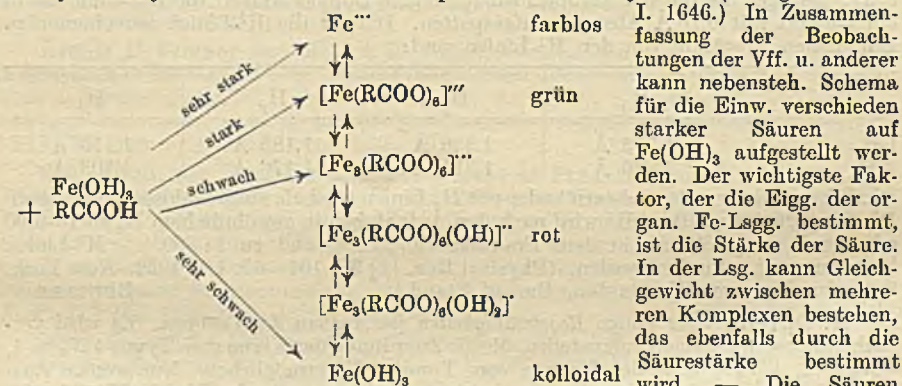
F. Hund, *Bemerkung zu meiner Arbeit: Zur Frage der chemischen Bindung*. In der früheren Arbeit (vgl. C. 1932. I. 1046) wurde gezeigt, daß eine Valenzbindung $s-p^2-s$ nur möglich ist, wenn die 3 Atome nicht in einer Geraden liegen; dabei wurde vorausgesetzt, daß die Resonanzglieder einen relativ großen Anteil zur Energie beitragen. Der rechner. Beweis dafür war in der 1. Arbeit fehlerhaft u. wird neu durchgeführt. (Ztschr. Physik **74**. 429—30. 16/2. 1932. Leipzig.)
EISENSCHITZ.

J. H. Simons, *Die Lösung von Sauerstoff in Silber*. Ag wird in O_2 -Atmosphäre geschm. u. rasch abgekühlt. Dieses Ag wird nun in Glasröhren bei 0,03 mm Hg eingeschmolzen; ein Teil der Röhren wird 4 Monate auf 400—420° gehalten, ein anderer Teil bei 30—35°. Bei letzteren Verss. wird nach längerer Zeit 0,1 cem Gas gefunden (in Übereinstimmung mit der aus dem Gleichgewichtsdruck von Ag_2O berechneten Menge), während bei 400° 1,8 cem O_2 auf 1 cem Ag gefunden wird. (Vgl. RICHARDS u. WELLS, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **46** [1906]. 79.) — Vf. versucht nun Ag_2O , das in dem O_2 -beladenen Ag vermutet wird, nachzuweisen; dazu wird Ag bei 0,03 mm in sd. Hg gel. Während des 4 Monate dauernden Lösungsvorganges entweicht aus dem sd. Hg dauernd Gas; nach beendeter Lsg. wird auf Ag-Ion mit negativem Erfolg geprüft.

Vf. nimmt an, daß dieser Vers. das Vorliegen des im Ag gel. O₂ in einer ll. u. bei niedrigen Drucken u. höherer Temp. unstabilen Form beweise. — In einem weiteren Vers. wird das O₂-beladene Ag als Anode in einer konz. AgNO₃-Lsg. elektrolysiert, die mit etwas NaOH versetzt ist. Im Anodenraum erscheint ein dunkelbrauner Nd., dessen Menge zu 0,00313 g pro g Ag bestimmt wird; im ersten Vers. ergaben sich 0,00355 g Ag₂O pro g Ag. — Vf. berechnet nun aus den von LEWIS (Journ. Amer. chem. Soc. 28 [1906]. 139. 158) gemessenen Zers.-Drucken des Ag₂O die Löslichkeit des O₂ bei verschiedenen Temp. u. vergleicht die erhaltenen Werte mit den von SIEVERTS u. HAGENACKER (Ztschr. physikal. Chem. 68 [1909]. 115) gemessenen Werten; die Übereinstimmung ist leidlich. — STEACIE u. JOHNSON (C. 1927. I. 3) fanden, daß die Löslichkeit von O₂ in Ag bei 40° ein Minimum zeigt. Wenn das gel. O₂ im Ag als Ag₂O vorliegt, dann hängt die Löslichkeit des O₂ von zwei Faktoren ab: der Löslichkeit des Ag₂O in Ag, die mit steigender Temp. steigt, u. dem Zers.-Druck, dessen Steigen mit der Temp. die gel. Menge O₂ vermindert. Das Zusammenwirken beider ergibt das Minimum. Bei Temp., bei denen Ag₂O unter dem angewandten O₂-Druck stabil ist, wird O₂ vom Ag bis zum Gleichgewicht aufgenommen. Bei steigender Temp. vermindert der steigende Zers.-Druck die O₂-Aufnahme; bei weiterer Steigerung der Temp. wächst die Löslichkeit stärker an u. läßt die O₂-Aufnahme wieder wachsen. Aus den Werten von STEACIE u. JOHNSON (l. c.) u. der Tatsache, daß die gel. Menge mit der Quadratwurzel des Druckes sich ändert, wird die Menge gel. O₂ bei den Zers.-Drucken des Ag₂O berechnet u. daraus die wahre Löslichkeit des Ag₂O in Ag abgeleitet. Die so erhaltene Löslichkeitskurve zeigt kein Minimum; der log. der Löslichkeit wächst linear mit der Temp. (Journ. physical Chem. 36. 652—57. Febr. 1932. Evanston, Ill., Northwestern Univ. Chem. Labor.)

LORENZ.

Norman J. Harrar und Frank E. E. Germann, Eine Untersuchung der Eisenlösungen in organischen Säuren. III. Komplex-Kolloid-Gleichgewicht. (II. vgl. C. 1932.

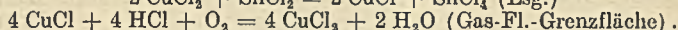
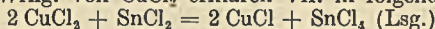


können eingeteilt werden: 1. Starke Säuren: (HCl, H₂SO₄) CCl₃COOH, CCl₂HCOOH. Farbe der Lsgg. schwach grün u. gelblich grün. Fe liegt hauptsächlich als Fe⁺⁺⁺; z. T. wahrscheinlich auch als [Fe(RCOO)₆]⁺⁺⁺ vor. — 2. Mittelstarke Säuren: a) Oxalsäure, Malonsäure: grüne Lsgg., Fe als stabiles Komplexanion; b) Maleinsäure, CH₂ClCOOH; in konz. Lsg. rot, in verd. Lsg. grün. Fe hauptsächlich als Anion, z. T. auch als [Fe₃(RCOO)₆]⁺⁺⁺; c) Ameisensäure, Tricarbaldehydsäure; rote Lsgg., Fe hauptsächlich als [Fe₃(RCOO)₆(OH)₂]⁺⁺⁺; z. T. als Anion. — 3. Schwache Säuren; rote Lsgg., in denen teils [Fe₃(RCOO)₆(OH)₂]⁺⁺⁺, teils kolloides Fe(OH)₃ vorliegt. (Journ. physical Chem. 36. 688—95. Febr. 1932. Boulder, Colorado, Univ.)

LORENZ.

George W. Filson und James H. Walton, Die Autoxydation von Stanno- und Cuprochlorid an Luft. Die Autoxydation von SnCl₂ u. CuCl wird in der von WALTON (Ztschr. physikal. Chem. 47 [1904]. 185) beschriebenen App. untersucht; durch besondere Formgebung des Rk.-Gefäßes wird erreicht, daß beim Schütteln die Durchmischung der gasförmigen u. der fl. Phase gut ist. Im Gebiet zwischen p_H +0,2 bis -0,25 ist die Autoxydationsgeschwindigkeit von SnCl₂ dem p_H proportional, während die von CuCl innerhalb gewisser Grenzen vom p_H unabhängig ist. Der Temp.-Koeff. ist bei SnCl₂ 2; dies u. die Tatsache, daß eine Vergrößerung der Fl.-Gaszwischenfläche die Oxydationsgeschwindigkeit nicht beeinflußt, zeigt, daß die Rk. in Lsg. vor sich

geht. — FeCl₃, MnCl₂, CaCl₂, ThCl₄ u. NiCl₂ beeinflussen die Rk.-Geschwindigkeit nicht. Die beschleunigende Wrkg. von CuCl₂ erklären Vff. in folgender Weise:

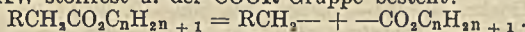


Die Autoxydation von CuCl geht anscheinend in der Grenzfläche vor sich; der Temp.-Koeff. ist gering. Die genannten Salze vermindern die Rk.-Geschwindigkeit etwas. — Die Autoxydation von CuCl induziert die Oxydation von Citronensäure, Weinsäure u. arseniger Säure. (Journ. physical Chem. 36. 740—49. Febr. 1932. Madison, Wisc.) **LOR.**

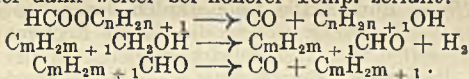
H. Austin Taylor, *Die thermische Zersetzung von Isopropylamin*. Die Pyrolyse von Isopropylamin ist, ähnlich der von Propylamin (C. 1931. II. 2561) eine homogene Rk., monomolekular bei höheren Drucken als 150 mm u. Temp. um 500°. Die Aktivierungsenergie beträgt 42600 cal. Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß die Zers. in einem Lösen der C—N-Bindung besteht. (Journ. physical Chem. 36. 670—72. Febr. 1932. New York, N. Y., Univ. Nichols Chem. Lab.) **LORENZ.**

T. M. Lowry, *Katalyse in einem inerten Lösungsmittel*. Vf. erhebt Prioritätsanspruch für **TRAILL** (C. 1932. I. 2420) gegenüber **MOELWYN-HUGHES** (C. 1932. I. 2807). (Nature 129. 510. 2/4. 1932. Cambridge, Labor. of Physical Chem.) **LORENZ.**

J. N. Pearce und **Henry J. Wing**, *Eine Untersuchung des Mechanismus der katalytischen Zersetzung von Estern durch Nickel*. Vff. hatten früher (C. 1927. I. 2163) gefunden, daß der erste Schritt der katalyt. Zers. von Estern in einem Zerbrennen des Esters zwischen KW-stoffrest u. der COOR-Gruppe besteht:



Die freien Radikale vereinigen sich mit H₂ zu dem gesätt. KW-stoff u. einem Ester der Ameisensäure, der dann weiter bei höherer Temp. zerfällt:



Diese Ansicht wird nun durch Vers. bei niedriger Temp. gestützt. Untersucht wird die Zers. von HCOOCH₃, HCOOC₂H₅, CH₃COOCH₃, CH₃COOC₂H₅ u. von A. bei 152, 200, 250 u. 300°. Die Hauptprodd. der Zers. sind stets CO, H₂ u. CH₄, sowie Spuren CO₂ u. ungesätt. KW-stoffe. Die Ameisensäureester zers. sich bereits bei 152°, CH₃COO·CH₃ erst bei 200°, CH₃COOC₂H₅ bei 250°. (Journ. physical Chem. 36. 703—12. Febr. 1932. State Univ. of Iowa, Physical Chem. Lab.) **LORENZ.**

Leon Burr Richardson and **Andrew Jackson Scarlett jr.**, *A laboratory manual of general chemistry* (larger ed. rev.). New York: Holt 1932. (151 S.) 8°. \$ 1.50.

Johannes Sielisch und **Eva Grund**, *Über den Mechanismus intra- und intermolekularer Reaktionen*. Theorie d. Ringtausches. Berlin: W. Blank 1932. (121 S.) gr. 8°. nn. M. 6.50.

Josef Steinbach, *Chemie und chemische Technologie für Zollbeamte*. Wien: Staatsdruckerei 1932. (VII, 274 S.) gr. 8°. nn. M. 12.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Fritz Kirchner, *Berechnung der Atomkonstanten e, h, N aus der Rydbergzahl, der spezifischen Elektronenladung und den Messungen der kurzwelligen Grenze des Röntgenspektrums*. Es gibt einen von der Struktur der Krystallgitter vollkommen unabhängigen Weg, um zu sehr genauen Werten der Elektronenladung u. damit auch der **LOHSCHMIDT-**

Zahl zu gelangen: durch Verknüpfung der spektroskop. Beziehung $R_{\infty} = \frac{2 \pi^2 e^5}{h^3 c^2 e_{jm}}$ mit

den Präzisionsmessungen der kurzwelligen Grenze des Röntgenbremsspektrums u. den Absolutmessungen der Röntgenwellenlängen. Bei Verwendung der *h/e*-Messungen von **DUANE** bzw. **FEDER** wurde erhalten: $e = (4,798 \pm 0,006) \cdot 10^{-10}$ bzw. $(4,782 \pm 0,006) \cdot 10^{-10}$. (Resultat direkter Ladungsmessung: $e = 4,770 \pm 0,005$.) Für die **LOHSCHMIDT-**sche Zahl ergibt sich $N = (6,029 \pm 0,008) \cdot 10^{23}$ bzw. $(6,049 \pm 0,008) \cdot 10^{23}$. (Ann. Physik [5] 13. 59—62. 26/3. 1932. München, Inst. f. theoret. Physik.) **SKALIKS.**

Al. Proca, *Über eine mögliche Erklärung der Massenverschiedenheit zwischen Proton und Elektron*. Alle bisherigen Massenbest. beruhen auf Messung von *e/m* mittels elektromagnet. Felder. Es wird eine Abänderung der **MAXWELLSCHEN** elektromagnet. Grundgleichungen vorgeschlagen, durch die die bisherige Ruhemasse der Elementarteilchen in zwei Teile $A \pm eB$ zerfällt, wobei *A* die wirkliche, unveränderliche, Elektronen u. Protonen gemeinsame *M*, *B* einen durch Ggw. eines Feldes hervorgerufenen

Bestandteil darstellt. Eine vielleicht durch Wägung bei Abwesenheit jeglicher Felder vorgenommene Massenbest. sollte den für Proton u. Elektron gleichen Teil *A* ergeben. (Journ. Physique Radium [7] 3. 83—101. Febr. 1932. Paris, Inst. HENRI POINCARÉ.) DIDLAUKIS.

G. Breit, *Diracs Gleichung und die Spin-Spin-Wechselwirkung zweier Elektronen*. (Vgl. auch C. 1930. I. 1743.) (Physical Rev. [2] 39. 616—24. 15/2. 1932. New York, Univ., Dept. of Physics.) SKALIKS.

M. Knoll und **E. Ruska**, *Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik*. II. Vff. wenden die in I. (vgl. C. 1932. I. 2281) gewonnenen Erkenntnisse auf den Kathodenstrahlscillographen an. Sie diskutieren weiterhin das magnet. Elektronenmikroskop, eine aus zwei Spulen zusammengestellte Vorr. zur starken Vergrößerung elektronenemittierender Objekte. In einem besonderen Abschnitt bespricht RUSKA einige elektr. Elemente der geometr. Elektronenoptik. (Ann. Physik [5] 12. 641—61. 19/2. 1932.) BRÜ.

C. Ramsauer und **R. Kollath**, *Die Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen an Gasmolekülen*. III. (II. vgl. C. 1932. I. 2281.) Die Methodik zur Messung von Winkelverteilungen an Gasmolekülen gestreuter Elektronen wird auf die beiden schweren Edelgase Kr u. X angewandt u. auf Geschwindigkeiten unterhalb 1 V ausgedehnt. Alle drei Gase zeigen einerseits dasselbe typ. Verh., andererseits ergeben sich aber auch besonders bei kleinsten Elektronengeschwindigkeiten deutliche Unterschiede im Kurvencharakter. (Ann. Physik [5] 12. 837—48. 4/3. 1932.) BRÜCHE.

Herman Palme, *Der Bau der Atome nach der neuzeitlichen Auffassung*. Vortrag. (Svensk farmac. Tidskr. 36. 161—65. 185—90. 209—15. 20/4. 1932.) WILLSTAEDT.

John G. Kirkwood, *Quantenmechanische Berechnung der Konstanten einiger polarer Moleküle*. Vf. führt eine einfache quantenmechan. Berechnung der Konstanten der Halogenwasserstoffmoll. durch. Die Moll. werden durch ein Modell approximiert, in welchem 2 Ionen in Wechselvrkg. stehen; die für die Rechnung erforderlichen speziellen Hypothesen betreffen das Wechselwirkungspotential der Ionen, den Ansatz für die ungestörte u. die gestörte Eigenfunktion. — Das Potential wird angesetzt als Summe aus dem Anziehungspotential der hier als Punktladungen schematisierten Ionen, dem Abstoßungspotential, welches vom Eindringen des +-Ions in die Elektronenwolke herrührt u. dem Polarisationspotential des negativen Ions unter dem Einfluß des positiven. Der vom Orte der Elektronen abhängige Teil des Potentials wird durch die ersten Glieder einer Reihenentw. derart beschrieben, daß das Feld innerhalb einer Kugel mit dem Radius des Kernabstandes homogen, außerhalb dieser Kugel der Überlagerung der Felder einer Punktladung u. eines im Kern des —-Ions befindlichen Dipols äquivalent ist. — Für die ungestörte Eigenfunktion verwendet Vf. den Ansatz von SLATER (vgl. C. 1930. II. 1824) mit den dort angegebenen empir. Atomkonstanten. Indessen erfolgt die Berechnung der mittleren Elektronenabstände nicht unter Verwendung dieser Eigenfunktion, sondern aus einem vom Vf. aufgestellten Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit; für die Polarisierbarkeiten werden sowohl die Zahlenwerte von WASASTJERNA (vgl. C. 1923. II. 1538), wie von FAJANS u. JOOS (vgl. C. 1924. II. 156) verwendet. — Die Störung der Eigenfunktion wird proportional der ungestörten Eigenfunktion u. der Differenz aus Störungspotential u. Eigenwertstörung 1. Ordnung angesetzt; der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der Normierung u. dem quantenmechan. Minimumprinzip. Die Dissoziationsenergie, der Kernabstand u. das Dipolmoment von HF, HCl, HBr, HJ werden berechnet u. stimmen mit der Erfahrung überein. (Physikal. Ztschr. 33. 259—65. 15/3. 1932. Leipzig, Phys. Inst.) EISENSCHITZ.

J. A. Bearden, *Die Gitterkonstante von Calcitkrystallen*. (Vgl. C. 1932. I. 2678.) Sechs Krystalle von vier verschiedenen Fundorten wurden untersucht. Die Reflexion von MoK α_1 in 4. Ordnung wurde gemessen (Doppelspektrometer), die D. der Krystalle wurde sorgfältig bestimmt (Temp. $20,00 \pm 0,01^\circ$) u. die Krystalle wurden chem. analysiert. Ferner wurde der Winkel zwischen den Spaltflächen nach drei verschiedenen Methoden gemessen. Mittelwert für D: $2,71030 \pm 0,00003$. Alle Krystalle enthielten etwa 0,01% FeO, 0,01% MnO u. 99,98% CaCO₃. Gitterkonstante bei 20°: 3,02816 Å, bei 18°: 3,02810 Å. (Physical Rev. [2] 38. 2089—98. 15/12. 1931. JOHNS HOPKINS Univ.) SKALIKS.

Einosuke Fukusima, *Die Bestimmung des Parameter des Kalkspat durch Temperatureffekt*. TSUBOI (C. 1927. I. 2629) hat festgestellt, daß mit steigender Temp. die Intensität einiger Flecken im LAUE-Diagramm des Kalkspats zunimmt, während die anderer entsprechend dem DEBYE-Faktor abnimmt. Der Effekt wurde durch Änderung

der relativen Lage der Atome erklärt. — Vf. macht den Vers., aus der Temp. des Verschwindens bestimmter Reflexe den O-Parameter zu bestimmen. Er erhält für gewöhnliche Temp. den Wert 0,243, der mit den von verschiedenen anderen Autoren ermittelten Zahlen übereinstimmt. (Journ. Science Hiroshima Univ. Serie A. 1. 195—201.)

SKALIKS.

Heinrich Rheinboldt, *Konstitutionsformeln der Spinelle*. Nach dem Prinzip der „Kristallkonstitutionsformeln“ (vgl. C. 1931. II. 2695) wird für Spinell die Formel:

$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Mg}^{++}]^4 \\ [\text{Al}^{+++}]^6 \end{array} \right\} [\text{O}^{--}]^{12}$; oder einfacher $[\text{Mg}]^4 [\text{Al}]^6 [\text{O}]^{12}$ aufgestellt. Diese Formulierung will besagen, daß im Spinellkristall die Gitterpunkte durch Mg-, Al- u. O-Ionen besetzt sind; jedem Mg-Ion sind 4 O-Ionen, jedem Al-Ion 6 O-Ionen koordiniert; jedes O-Ion ist von 1 Mg- u. 3 Al-Ionen umgeben; Mg u O besitzen also die Koordinationszahl (K. Z.) 4, Al die K. Z. 6. — Den Spinellen reihen sich allgemein die ternären Oxyde, $\text{Me}_x\text{Me}_y\text{O}^z$, an; z. B. $\text{Fe}_3\text{O}_4 = [\text{Fe}^{II}]^1 [\text{Fe}^{III}]^2 [\text{O}]^{4.6}$. Entsprechend sind ternäre Sulfide zu formulieren: $\text{CuCo}_2\text{S}_4 = [\text{Cu}]^1 [\text{Co}]^3 [\text{S}]^{4.6}$. — Polynäre Sulfide anderer Konst., wie Kupferkies oder Zinnkies, können auf Zinkblende $[\text{Zn}]^4 [\text{S}]^4$ bezogen werden: $\text{CuFeS}_2 = [\text{Cu}]^2 [\text{Fe}]^2 [\text{S}]^{4.4}$ u. $\text{Cu}_2\text{SnFeS}_2 = [\text{Cu}]^2 [\text{Sn}]^1 [\text{Fe}]^1 [\text{S}]^{4.4.4}$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 356—60. 15/3. 1932. Bonn, Chem. Inst. d. Univ., Anorgan. Abt.)

LORENZ.

Tom. F. W. Barth, *Die Cristobalitstrukturen*. I. *Hoch-Cristobalit*. (Vgl. C. 1932. I. 1626.) Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen von WYCKOFF (C. 1926. I. 826), der als Raumgruppe für die Hochtemp.-Modifikation $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ feststellte, ergibt eine neue Unters. des Vf. die Symmetrie $P2_13 (T_4)$. Der Einheitswürfel enthält 8 Moll. SiO_2 . $a = 7,16 \text{ \AA}$ bei 500° . Zwei Arten von O-Ionen: O_I in 12-zähliger allgemeinsten Lage xyz u. O_{II} in $(4f)$ mit dem Parameter v . Ebenso zwei verschiedene Arten von Si-Ionen, beide in $(4f)$ mit den Parametern u_1 bzw. u_2 . $x = y = 0,660$, $z = 0,062$, $v = 0,125$, $u_1 = 0,255$, $u_2 = -0,008$. Abstände: $\text{Si}_I-\text{O}_I = 1,58$, $\text{Si}_I-\text{O}_{II} = 1,62$, $\text{Si}_{II}-\text{O}_I = 1,69$, $\text{Si}_{II}-\text{O}_{II} = 1,64$. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 23. 350—56. April 1932. Washington, CARNEGIE-Inst., Geophysical Lab.)

SKALIKS.

Hikoichi Shiba und Tokunosuké Watanabé, *Die Kristallstrukturen von Northupit, Bromnorthupit und Tychit*. Es wurden die Verb. *Northupit* ($2\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaCl}$), *Tychit* ($2\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) u. „*Bromnorthupit*“ ($2\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaBr}$) nach der Methode von SCHULTEN dargestellt u. röntgenograph. mit Pulveraufnahmen untersucht. Alle 3 Verb. sind opt. isotrop, haben flächenzentriert-kub. Gitter u. die Raumgruppe T_h^4 , O^4 oder O_h^7 .

	Brechungsindex	D_{425}	a	Zahl d. Moll. im Elementarwürfel
Northupit . . .	1,510	2,366	14,05 Å	8
Br-Northupit . . .	1,515	2,670	14,17 Å	8
Tychit	1,510	2,549	13,90 Å	8

Die Parameterwerte wurden bestimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1421—23. 28/12. 1931.)

SKALIKS.

J. F. Carlson und J. R. Oppenheimer, *Über die Reichweite schneller Elektronen und Neutronen*. In Begleitung der Höhenstrahlung sind Korpuskularstrahlungen beobachtet worden, die in der WILSON-Kammer deutliche aber schwache Spuren liefern. Um die Art dieser Strahlung klarzustellen, haben die Vf. Berechnungen über die Reichweite von Partikeln durchgeführt, deren Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nahe kommt; die Grundlage für ihre Überlegungen bildet die Tatsache, daß bei den Stößen dieser Partikel nur kleine Energieverluste auftreten. Danach ist es schwer möglich, die Strahlen als Elektronen- oder Ionenstrahlen zu deuten, da sie sonst mehr Ionen produzieren müßten; auch die Deutung als sekundäre β -Strahlen ist schwierig. Dagegen wäre nach Rechnungen der Vf. die Deutung dieser Strahlung als Neutronenstrahlung naheliegend. Diese Annahme kann dadurch experimentell geprüft werden, daß man bei denjenigen radioakt. Zerfallsprozessen, bei welchen vermutlich Neutronen auftreten, nach denselben schwachen Ionisations Spuren sucht, die bei der Höhenstrahlung auftreten. (Physical Rev. [2] 38. 1787—88. 1/11. 1931. Berkeley, California.)

EISENSCHITZ.

L. D. Huff, *Neutronen und kosmische Strahlen*. Man hat angenommen, daß die kosm. Strahlen Neutronen hoher Energie sind (vgl. vorst. Ref.). Das von PAULI

angenommene Neutron hat ein magnet. Moment u. sollte daher in einem inhomogenen magnet. Feld abgelenkt werden. Die Neutronenhypothese müßte sich also durch ein STERN-GERLACH-Experiment oder durch Beobachtung der Abweichung im Erdfeld prüfen lassen. Vf. stellt eine klass. Näherungsrechnung für die beiden Fälle an u. kommt zu dem Ergebnis, daß es unmöglich ist, durch magnet. Effekte Neutronen u. Photonen zu unterscheiden, falls Energien kosm. Größe im Spiel sind. Es ist zweifelhaft, ob Neutronen, deren Energie so klein ist, daß eine magnet. Ablenkung möglich ist, überhaupt eine beobachtbare Ionisation hervorrufen. (Physical Rev. [2] 38. 2292. 1931. South Carolina, CLEMSON Coll.) SKALIKS.

Charles M. Olmsted, *Ein kontinuierliches Ultra- γ -Spektrum als Erklärung für die Ionisations-Tiefenkurven der Höhenstrahlung*. Die experimentellen Ergebnisse von MILLIKAN u. CAMERON (vgl. C. 1931. I. 2164) lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Strahlung ein kontinuierliches Spektrum hat, welches bei $8 \cdot 10^{-4}$ Å merkliche Intensität annimmt u. bis zu einer scharfen Grenze bei $1,3 \cdot 10^{-5}$ Å reicht. Die quantitative Durchführung dieser Interpretation ergibt eine ebenso gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wie die frühere Deutung, welcher ein diskontinuierliches Spektrum zugrunde gelegt war. (Physical Rev. [2] 37. 1688—89. 1931. Buffalo, N. Y.) EITZ.

B. Demetrovic, *Über die Pseudoreflexion von Röntgenstrahlen*. Auf Radiographien konvexer Gegenstände kann man schwarze Streifen beobachten, die den Schatten des Objekts an der Seite einsäumen, wo sich die konvexe Oberfläche befindet. Das Auftreten dieser Streifen scheint zunächst in Widerspruch zu stehen mit der geometr. Optik der Reflexion. Doch zeigt Vf., daß die Erscheinung als Folge der Totalreflexion zu deuten ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 699—701. 22/2. 1932.) SKALIKS.

A.-W. Maue, *Das kontinuierliche und kontinuierlich-diskrete Röntgenspektrum nach der Theorie von Kramers und nach der Wellenmechanik*. Bei Bremsung von Elektronen am nackten Atomkern wird ein kontinuierliches u. ein diskretes Spektrum ausgestrahlt.—Im Anschluß an die wellenmechan. Rechnungen von SOMMERFELD (C. 1931. II. 3303) u. GORDON wird für die Intensität u. Polarisation dieser Spektren ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der Wellenmechanik u. der korrespondenzmäßigen Theorie von KRAMERS durchgeführt. Übereinstimmung, wenn die beobachteten Frequenzen klein sind gegenüber der Kantenfrequenz des betrachteten „Atoms“. Im übrigen Abweichungen, die für hohe Elektronengeschwindigkeiten beträchtlich sind. (Ann. Physik [5] 13. 161—90. April 1932. München.) SKALIKS.

L. Vegard, *Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase. Beziehungen zu den Elektronenzuständen und dem Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs*. (Vgl. C. 1930. II. 2871.) Fester N u. NO, sowohl wie Mischungen mit Ar werden mit Elektronen variabler Geschwindigkeit (bis 6000 V) bombardiert, u. das Leuchten, sowie das Nachleuchten (mittels eines Phosphoroskops) wird mit Glas- u. Flußspatoptik aufgenommen. Während in N u. NO das Nachleuchten äußerst schwach ist, konnte das Nachleuchten der festen Mischung Ar + 1% NO leicht aufgenommen werden. Das Spektrum besteht im wesentlichen aus dem sehr stark entwickelten ϵ -System (das auch im Nachleuchten von Ar + geringe Menge von N stark auftritt) u. der α -Serie, die dem festen NO zugeschrieben wird. Das Auftreten des dem festen N₂ zugeschriebenen ϵ -Systems wird durch Dissoziation des NO erklärt. Das ϵ -System wurde durch Aufnahme im Ultraviolett wesentlich erweitert. Es kann durch die Formel:

$$\nu = \frac{49\,670}{49\,624} + 1453,1 n_1 - 14,866 n_1^2 - 2353,1 n_2 + 14,898 n_2^2$$

wiedergegeben werden. Die Intensitätsverteilung entspricht dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Die Dissoziationsenergie wird zu 11,46 V bestimmt. Aus der Ähnlichkeit des Schwingungsterms des unteren Zustandes mit demjenigen des Normalzustandes der Molekülbanden des gasförmigen N₂ wird gefolgert, daß beide ident. sind, u. daß durch die Bindung im Kristallgerüst weder die Schwingungsfrequenzen, noch die Dissoziationsenergie wesentlich verändert werden. Der Anfangsterm des ϵ -Systems (bei 6,2 V) soll ident. sein mit dem Endterm A des ersten positiven Systems des gasförmigen N₂, obwohl es bisher angenommen war, daß dieser Term bei 8,2 V liegt, u. eine derartige Änderung beim Übergang in den festen Zustand nicht zu erwarten ist. Dies, sowohl wie eine Reihe anderer Gründe veranlassen den Vf., anzunehmen, daß alle Niveaus des N₂-Moleküls um 2 V tiefer liegen, als bisher angenommen. Eine neue Deutung der Terme (in Analogie zum Ba I-Spektrum) wird vorgeschlagen, die von der von BIRGE, SPONER u. MULLIKEN wesentlich verschieden ist. Einige weitere Serien im Spektrum des festen Stickstoffs werden als Übergänge zwischen bekannten Niveaus des gas-

förmigen Moleküls gedeutet. (Ztschr. Physik 75. 30—62. 17/3. 1932. Oslo, Physikal. Inst. d. Univ.)

BORIS ROSEN.

E. O. Salant und Jenny E. Rosenthal, *Isotopeneffekte in viclatomigen Molekülen*. Es wird der Effekt der Isotopie von Atomen auf die Schwingungsquanten von mehratomigen Moll. angegeben, der für die verschiedenen Schwingungsarten verschiedene Größen zeigt. Der Eintritt eines Isotopenatoms kann den Degenerationsgrad der Schwingungen symm. Moll. herabsetzen: YCl^{35} hat 4 n. Frequenzen, $\text{YCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ dagegen 6. — Ausführliche Mitteilung wird angekündigt. (Physical Rev. [2] 39. 161. 1/1. 1932. New York Univ., Washington Square Coll.)

BEUTLER.

L. S. Ornstein und J. A. Vreeswijk jr., *Messung des Intensitätsverhältnisses der Neonisotopen Ne_{20} und Ne_{22}* . (Vgl. THOMAS u. EVANS, C. 1930. II. 1951.) Die Ne-Linien $\lambda = 5852$ u. 6402 wurden mit Stufengitter aufgenommen. Lichtquelle-Entladung in Ne von 2,2 mm Druck. Aus der Form der nicht vollständig getrennten Linien der Isotopen wird das Verhältnis $\text{Ne}_{20} : \text{Ne}_{22} = 10 : 1$ berechnet. Der Abstand der Isotopenlinien beträgt 0,038 Å für 5852 u. 0,029 Å für 6402, ist also größer, als es der BOHRSCHE Formel entspricht. (Ztschr. Physik 75. 109—10. 17/3. 1932. Utrecht, Physikal. Lab. d. Rijksuniv.)

BORIS ROSEN.

S. Tolansky, *Kernspin des Arsens*. Mehrere As II-Linien in der Gegend zwischen 4300—6400 Å wurden mit PEROT-FABRY untersucht. Lichtquelle-Entladung in He mit As. Die meisten Linien mit Feinstruktur entsprechen Übergängen zwischen $4p\ 5s - 4p\ 5p$ -Konfiguration. Kernspin beträgt $3/2$. Die beobachteten Intervall- u. Intensitätsverhältnisse stimmen mit den berechneten sehr gut überein. Die Aufspaltung des $4p\ 5p\ ^3D_1$ -Terms ist nicht wesentlich kleiner, als die der $4p\ 5s$ -Termc. Dies wird nach BREIT (C. 1931. II. 1970) dadurch erklärt, daß bei den schweren Atomen die $p_{1/2}$ -Elektronen als tief eindringende aufzufassen sind. (Nature 129. 652. 30/4. 1932. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

BORIS ROSEN.

I. S. Bowen, *Die Spektren der Atome mit 2 und 3 Valenzelektronen Si II, P III, S IV, Si III, P IV und S V*. Neue Spektren der Elemente Si, P u. S werden im Vakuumfunken zwischen metall. Si-Elektroden oder zwischen Mg-Elektroden, die Verb. von P oder S enthalten, gewonnen u. im 1 m-Vakuumgitterspektrographen in erster u. höherer (teilweise bis zur 4.) Ordnung aufgenommen. Die verschiedenen Ionisationsstufen werden mittels variabler Selbstinduktion im Funkenkreis unterschieden. — In Tabellen werden die neuen Linien mit den früheren Beobachtungen zusammengestellt, Angaben der Wellenlänge, Schwingungszahlen, Intensitäten u. Zuordnungen sind aufgeführt: *Si III*: 102 Linien zwischen 566 u. 5740 Å ergeben 42 Terme (Tabelle), deren tiefster $(3s)^2\ ^1S$ bei 269940,6 cm^{-1} liegt, darüber das $3s\ 3p\ ^3P_{0,1,2}$ -Triplet bei ca. 217000 cm^{-1} . Viele der Terme entstehen durch Anregung zweier Elektronen. *P IV*: 55 Linien zwischen 628 u. 4250 Å fixieren 28 Terme (Tabelle), tiefster ist $(3s)^2\ ^1S$ bei 414247 cm^{-1} , darüber das $3s\ 3p\ ^3P_{0,1,2}$ -Triplet bei ca. 346000 cm^{-1} ; teilweise sind 2 Elektronen angeregt. *S V*: 30 Linien zwischen 437 u. 906 Å ergeben 5 Terme des n. Schemas u. 9 Terme, in denen 2 Elektronen angeregt sind. Der tiefste Term $(3s)^2\ ^1S$ ist noch unbekannt; $3s\ 3p\ ^3P_{0,1,2}$ liegen bei 501629, 501267 u. 500500 cm^{-1} , $3s\ 4s\ ^3S$ bei 273030 cm^{-1} . Eine Übersicht über die Termbeziehungen in den 3 genannten Spektren wird gegeben (Gesetz der irregulären Dubletts). — In *Si II* werden 19 Quartettlinien zwischen 1246—5916 Å angegeben, die 11 Terme fixieren; tiefster ist $3s(3p)^2\ ^4P_{1,2,3}$ bei ca. 87600 cm^{-1} . In *P III* 50 Quartettlinien zwischen 781 u. 3998 Å; daraus 18 Terme, deren niedrigster $3s(3p)^2\ ^4P_{1,2,3}$ bei 185000 cm^{-1} liegt. In *S IV* werden 20 Quartettlinien zwischen 519 u. 804 Å angegeben, daraus 13 Terme berechnet mit dem niedrigsten $3s(3p)^2\ ^4P_{1,2,3}$ bei 309000 cm^{-1} . — Die Multiplettaufspaltungen der Terme dieser 3 isoelektron. Spektren werden verglichen, sie bestätigen die theoret. Erwartungen von GOUDSMIT u. HUMPHREYS. — Die Ionisierungsspannungen berechnen sich aus den Spektren: $\text{Si}^{++} \rightarrow \text{Si}^{+++}$, 33,3 V.; $\text{P}^{++} \rightarrow \text{P}^{+++}$, 51,1 Volt. (Physical Rev. [2] 39. 8—15. 1/1. 1932. Pasadena, Calif. Inst. of Techn., NORMAN BRIDGE Lab. of Phys.)

BEUTLER.

D. A. Jackson, *Die Hyperfeinstruktur der Thalliumbogenlinien*. Als Lichtquelle diente elektrodenlose Entladung in Ne u. He mit TlCl . Die Tl-Linien 5351, 3776, 3529, 3519 wurden mit einem reflektierenden Stufengitter, das mit einem PEROT-FABRY gekreuzt wurde, untersucht. Die Etalonplatten waren mit Ag-Al-Legierung überzogen, die über das ganze Spektrum ein hohes Reflexionsvermögen hat. Alle Feinstrukturkomponenten sind in enge Isotopdubletts aufgespalten. Die Niveaufspaltung des Tl 203 (205) ist unaufgelöst für $6\ ^2P_{1/2}$, u. beträgt 0,71 (0,71) bzw. 0,400 (0,391) für

$6^2P_{1/2}$ bzw. $7S_{1/2}$. Die Niveauaufspaltung zwischen Tl 203 u. Tl 205 beträgt 0,05 für $6^2P_{1/2}$, 0,06 für $6^2P_{3/2}$, u. ist unaufgelöst für $7S_{1/2}$. Niveauschemata für die Linien sind angegeben. Für beide Isotope ist $i = 1/2$. (Ztschr. Physik 75. 223—28. 31/3. 1932. Oxford, Univ.)

BORIS ROSEN.

Herbert Schober, *Die Spektren des Rheniums. II. Das Bogenspektrum im sichtbaren Gebiet auf Kupferelektroden zwischen 5400 und 8000 Å.* (I. vgl. C. 1932. I. 19.) Der rote Teil des Re-Spektrums wird nach der in I. beschriebenen Methode neu aufgenommen. 228 Linien zwischen 5400 u. 8000 Å sind mit relativer Intensität u. Linienbreite in Tabellen eingetragen. Termanalyse wird angekündigt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 140. 629—46. 1931. Wien, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BORIS ROSEN.

L. A. Sommer, *Über den vermutlichen Nachweis eines Kernmomentes für die gerade Hg-Isotope 198.* Die „Nullinie“ (geradzahlige Isotopen) der Hyperfeinstruktur der Hg-Linie 5461 wurde mit einem Multiplexinterferometer (Auflösungsvermögen 2 000 000) nach GEHRKE u. LAU untersucht. Als Lichtquelle diente die positive Säule einer Entladung u. eine Hohlkathode. Die Lichtquelle hat keinen Einfluß auf die Intensitätsverteilung in der Nullinie. Eine Komponente bei $+17 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, die nach der Vermutung von SCHÜLER (C. 1932. I. 2430), daß die Isotope 198 ein Kernmoment $h/2\pi$ hat, auftreten sollte, ist nicht gefunden worden. Vf. vermutet, daß auch für Hg 198 das Kernmoment = 0 ist. (Ztschr. Physik 75. 134—36. 17/3. 1932. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.)

BORIS ROSEN.

J. Okubo und **E. Matuyama**, *Diffuse Bandenfolge bei 3900 Å im Spektrum des Quecksilbers.* (Vgl. C. 1932. I. 2292.) Hg-Dampf wurde in einer hochfrequenten Entladung ($5 \cdot 10^8$ Hertz) erregt. Die Bandenfolge bei 3900 Å wurde photometr. untersucht. Die Konvergenzstelle liegt bei etwa $27\,150 \text{ cm}^{-1}$ (durch weite Extrapolation bestimmt) also in der Nähe der Linie 3650. Es wird vermutet, daß die Banden mit dieser Linie im Zusammenhang stehen, u. von einem Niveau ausgehen, das der Dissoziation in einem n. u. einem im Zustand 3^3D angeregten Hg-Atom entspricht. Als Endniveau wird der mit dem atomaren 2^3P -Zustand verknüpfte Zustand des Hg-Mol. angesehen. (Nature 129. 653. 30/4. 1932. Sendai, Japan, Physikal. Lab., Tōhoku, Imperial Univ.)

BORIS ROS.

C. W. Allen, *Verbreiterte Linien im Bogenspektrum des Kupfers.* Das Spektrum eines Bogens von 2 bis 10 Amp. zwischen Cu- oder 20% Cu + 80% Ag-Elektroden wird mit einem großen 3-Prismenspektrographen bei 0,8—2,4 mm Dispersion pro Å aufgenommen. Am Spalt ist ein Stufenfilter zur Intensitätsmessung angebracht; Entw. der Platten unter normalisierten Bedingungen; Vermessung am Mikrophotometer. Für jede Linie wird die Intensitätsverteilung u. die Halbwertsbreite nach Korrektur für den kontinuierlichen Untergrund bestimmt. 39 Cu-Linien zwischen 5857 u. 4069 Å werden so behandelt, die Ergebnisse in einer Tabelle gegeben. — Bei höherem Druck atmosphär. Luft werden vom Cu-Bogen (13 Amp.) entsprechende Aufnahmen am Gitterspektrographen ausgewertet; der Druck wird stufenweise bis zu 81 at gesteigert. Die Linienbreite nimmt proportional zum Druck zu; die Verbreiterung ist für alle Linien von den c^4D -Termen nahezu gleich, für die Linie 3530 Å (oberer Term niedriger gelegen) geringer, für die Linie 4531 Å viel steiler mit dem Druck ansteigend. Aufnahmen des Cu-Bogens im Vakuum ergeben, daß eine verschiedene „Rest“-Breite für die Linien übrig bleibt, die also nicht von äußeren Stößen, sondern von den Eig. des Cu-Atoms selbst abhängt. Die Erklärung der Verbreiterung durch eine LORENTZsche Stoffformel verlangt eine große Querschnittserhöhung des Cu-Atoms bei seiner Anregung. (Physical Rev. [2] 39. 42—54. 1/1. 1932. Canberra, Australien, Comm. Solar Observ.)

BEUTLER.

C. W. Allen, *Die Intensität von Quartettlinien im Bogenspektrum des Kupfers.* Im Cu-Bogen in atmosphär. Luft werden bei 1—19 Amp. Stromstärke die Linien der Quartetts $c^4D_{1,2,3,4} \rightarrow a^4D'_{1,2,3,4} \rightarrow a^4F_{2,3,4,5}$ u. $a^4P_{1,2,3}$ (4000—5600 Å) mit großer Dispersion aufgenommen u. nach ihrer Halbwertsbreite mikrophotometr. vermessen. Die Linien (a) mit den Endtermen $c^4D_{1,1}$ sind scharf, die (b) mit $c^4D_{2,2}$ sind breit; innerhalb dieser Gruppen ist das Intensitätsverhältnis unabhängig von der Stromstärke, aber (b) steigt im Verhältnis zu (a) mit wachsender Stromstärke bis zu 12 Amp., wird darüber konstant. Auch bei hoher Stromstärke zeigen die Intensitäten Abweichungen von den Summenregeln, selbst bei Berücksichtigung einer therm. Verteilung der Anregungsterme. (Physical Rev. [2] 39. 55—63. 1/1. 1932. Canberra, Australien, Comm. Solar Observ.)

BEUTLER.

A. G. Shenstone, *Bemerkungen zu den beiden vorstehenden Arbeiten.* (Vgl. die

vorst. Ref.) Die auffallenden Beobachtungen in den Cu-Multipletts werden erst erklärlich durch den Effekt der Autoionisation, d. h. den Zerfall von über der Seriergrenze gelegenen Termen des Cu in Cu⁺ u. Elektron. Für die Verfeinerung der Theorie ist darin neues experimentelles Material gegeben. (Physical Rev. [2] 39. 63. 1/1. 1932. Princeton, Univ.)

BEUTLER.

D. A. Jackson, *Das Kernmoment des Galliums*. In Fortsetzung der C. 1932. I. 2431 referierten Arbeit u. mit derselben Anordnung wird durch Unters. der Hyperfeinstruktur der Linie 2874 (²P_{1/2} — ²D_{3/2}) gezeigt, daß beide Ga-Isotope den Kernspin $i = 3/2$ haben. Die Intensitätsverhältnisse sind in guter Übereinstimmung mit den theoret. Werten. (Ztschr. Physik 75. 229—30. 31/3. 1932. Oxford, Univ.) **BORIS ROSEN**.

F. W. Loomis und **R. E. Nusbaum**, *Magnetisches Rotationsspektrum und Dissoziationswärme des Kaliummoleküls*. In der für Li₂ angewendeten Apparatur (vgl. C. 1932. I. 912) wird das Absorptionsspektrum des K₂ im Magnetfeld aufgenommen; ein Bild des roten ¹I ← ¹Σ-Systems ist reproduziert. In einer Tabelle sind die Intensitäten, Schwingungszahlen (in cm⁻¹) u. Zuordnungen zu oberen u. unteren Schwingungsquanten für 150 Banden des Systems angegeben; v' läuft bis zu 27, nur ca. 5 Quanten darüber liegt die Konvergenzgrenze. K³⁹ K⁴¹-Isotopenbanden konnten nicht gefunden werden. Die Gleichung (in cm⁻¹)

$$\nu = 15378,01 + 75,00(v' + 1/2) - 0,3876(v' + 1/2)^2 + 0,004366(v' + 1/2)^3 - 0,0001830(v' + 1/2)^4 - 92,64(v'' + 1/2) + 0,354(v'' + 1/2)^2$$

gibt die Banden bis $v' = 25$ gut wieder, um auch die höheren darzustellen, wird eine zweite Formel mit v' bis zur 5. Potenz angegeben. Die sehr genaue Extrapolation der v' -Werte ergibt die Seriergrenze bei 17160 cm⁻¹ = 2,12 V. u. führt zur Dissoziationswärme 0,51 ± 0,02 V. der unangeregten K₂-Moll. Die Dissoziationskonstanten für gesätt. K-Dampf von 100 bis 757° werden daraus berechnet (Tabelle). Ein FRANCK-CONDON-Diagramm für die Intensitätsverteilung der roten u. infraroten Banden des K₂ wird gegeben, die Existenz einer infraroten Kante daraus entnommen, deren Beobachtung bei 9450 Å gelingt. Magnetrotationsspektren des ultraroten u. des blauen ¹Σ — ¹Σ-Systems werden beobachtet, deren Analogie zu den roten Magnetrotationsbanden des Na₂ vermutet wird; entsprechend gelingt keine Deutung. (Physical Rev. [2] 39. 89—98. 1/1. 1932. Univ. of Illinois.)

BEUTLER.

G. M. Almy und **C. D. Hause**, *Bandenspektrum des Kaliumhydrids*. Ein Gleichstrombogen von 220 V in H₂ von einigen mm Druck mit K wird im E 1-HILGER-Glaspektrographen aufgenommen; ein ¹Σ — ¹Σ-System (analog zu LiH u. NaH) wird zwischen 4100—5100 Å gefunden u. von 4300—4900 Å analysiert. Es besteht aus 9 sich überlagernden Banden mit gleichem v' . Die absol. Numerierung n' der Schwingungsquanten kann nicht gegeben werden, der angegebene Wert x ist um eine additive Konstante von $(v' + \frac{1}{2})$ verschieden. Die Schwingungsformel ist:

$$\omega_x = 285,63 + 3,72x - 0,388x^2 - 0,0295x^3 + 0,0035x^4,$$

ω_x durchläuft also ein Maximum, bevor es abfällt. Die Feinstruktur zeigt einen einfachen R- u. P-Zweig in jeder Teilbande (¹Σ → ¹Σ), u. sehr verschiedene Atomabstände in den beiden Mol.-Zuständen. Die Konstanten sind (in cm⁻¹):

$$B_x' = 1,432 - 0,001x^2; \quad D' = -1,44 \cdot 10^{-4}; \quad F' = 4,0 \cdot 10^{-8}; \quad r_e' \cong 3,47 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$B_x'' = 3,379; \quad D'' = -1,7 \cdot 10^{-4}; \quad F'' = 1,4 \cdot 10^{-8}; \quad r_e'' \cong 2,26 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

(Physical Rev. [2] 39. 178—79. 1/1. 1932. Univ. of Illinois.)

BEUTLER.

Yasumitsu Uzumasa, *Beobachtungen über die Absorptionsspektren der seltenen Erden*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1534.) Die Absorptionsspektren von NdCl₃ u. Nd(NO₃)₃ unterscheiden sich in nicht-wss. Lösungsm. bereits bei niedrigen Konz., bei denen in wss. Lsg. ein Unterschied noch nicht zu beobachten ist. Die Differenzen sind um so größer, je niedriger die DE. des Lösungsm. ist. — Ferner wird in Fortsetzung der I. Unters. die Verschiebung der Absorptionsbanden von Nd(NO₃)₃ in Lösungsm. niedriger DE. (A. + Ä.; A. + Bzl.; A. + CCl₄; A. + HCCl₃) untersucht. Die Änderung der Absorptionsbanden läßt sich durch eine Wrkg. der Lösungsm.-Moll. u. des Anions erklären. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 85—91. März 1932. Sapporo, Hokkaido Imperial Univ. Chem. Dept.)

LORENZ.

A. C. Menzies, *Die normalen Schwingungen des Carbonat- und des Nitrations*. Die Frequenzen der n. Schwingungsformen des CO₃- u. des NO₃-Ions werden nach der Methode von DENNISON berechnet. Zwei von den 4 Frequenzen sind verschieden von den von NIELSEN berechneten. Die Art der Schwingungen wird eingehend untersucht, u. es wird gefunden, daß analoge Schwingungsformen in den strukturell ähnlichen O₃ u. SO₂ vorkommen. Die für Calcit u. NaNO₃ berechneten ν -Werte stimmen mit

den vorhandenen experimentellen Daten aus Ultrarot- u. Ramanspektren nicht sehr gut überein: Störende Kräfte im Krystallgitter. Die Stärke der Bindungskräfte zwischen Zentralatom u. äußeren Atomen entspricht dem zweiten angeregten Zustand von CO bzw. NO (Vergleich mit Werten aus den Bandenspektren von CO bzw. NO). (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 134. 265—77. 3/11. 1931. Leicester, Univ. Coll.)

SKALIKS.

S. Silverman, *Betreffs der Absorptions- und Reflexionsspektren des Kalkspats im Ultrarot.* (Vgl. C. 1931. II. 385.) Mit einem Echelette-Gitterspektrographen bei 20 Å effektiver Spaltbreite wird mittels Resonanzradiometer die Reflexions- u. Absorptionsbande eines Kalkspatkrystals untersucht. Eine Hyperfeinstruktur der Bande 6,6—7,4 μ wird gefunden, die 29 Einzellinien (Tabelle) zugeordnet wird. Die Maxima der Absorptions- u. der Reflexionsstellen der Bandenlinien stimmen gut in der Wellenlänge überein, dagegen ergibt die Umhüllungskurve dieser Linien eine Verschiebung der Gesamtaborption gegen das Maximum der Reflexion. Die Möglichkeiten für das Zustandekommen der Feinstruktur aus Überlagerung der Reststrahlen- u. Ultrarotfrequenzen werden diskutiert; zur Prüfung sollen die Oberschwingungen der CaCO₃-Bande u. andere Carbonate untersucht werden. (Physical Rev. [2] 39. 72—76. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., Physic. Lab.)

BEUTLER.

J. G. Moorhead, *Das Absorptionsspektrum des Methans im nahen Infrarot.* Die Strahlung eines NERNST-Stiftes wird durch ein 16 cm langes Pyrexrohr mit gereinigtem CH₄ im Gitterspektrometer mit 12 Å effektiver Spaltbreite aufgenommen. In den Absorptionsbanden bei 1,66 u. bei 2,2 μ werden die Vermessungen am Radiometer in Abständen von 10 Å durchgeführt. In der Bande 1,66 wird bei 1,6645 Å die Nulllinie (2 ν₂) fixiert, nach beiden Seiten werden 12 bzw. 13 Linien mit ca. 10,4 cm⁻¹ Abstand gefunden. Die 2,2 μ-Bande ist komplex; von der Schwingung ν₂ + ν₃ liege die Nulllinie bei 2,1993 μ; nach kurzen Wellen werden 7, nach langen 9 Linien mit ca. 10,7 cm⁻¹ Frequenzdifferenz angegeben. Weiter schließen sich nach langen Wellen Linien der Kombinationen ν₄ + ν₃, ν₁ u. ν₂ + 2 ν₄ bis 2,4472 μ an. Die Trägheitsmomente 5,32 · 10⁻⁴⁰ bzw. 5,17 · 10⁻⁴⁰ g cm² werden für die 1,66 bzw. 2,20 μ-Bande berechnet, Werte, die mit dem von COOLEY für die 3,31 μ-Bande übereinstimmen. (Physical Rev. [2] 39. 83—88. 1/1. 1932. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.)

BEUTLER.

A. Fowler und W. M. Vaidya, *Flammenspektrum des Schwefelkohlenstoffs.* Verschiedene Flammenspektren wurden mit HILGER E 31 u. E 2 u. mit 1-m-Gitter aufgenommen, mit dem Ziel, die Verbrennungsvorgänge zu untersuchen. Im Spektrum der CS₂-Flamme bei Verbrennung in einem Strom von O₂, Luft u. N₂O dominieren die S₂-Banden (zwischen 6100—2600 Å). Außer S₂- sind nur die SO-Banden beobachtet. Bei Verbrennung in O₂- oder Luftatmosphäre erscheinen die SO₂-Banden in Absorption. Die charakterist. S₂-Banden, wie sie im Spektrum der CS₂-Flamme erscheinen, sind noch in folgenden Spektren vorherrschend: Kohlebogen mit S, S-Flamme, H₂S-Flamme (zeigt auch OH-Bande bei 3064 Å), S im akt. N, CS₂ im akt. N (zeigt auch die SO-Banden, die S₂-Banden sind stark entwickelt nur bei λ > 3700 Å). Die Banden in der Phosphoreszenzflamme des bei 200° langsam verbrennenden CS₂ (vgl. EMELEUS, C. 1927. I. 698) sind als S₂-SO- u. CS-Banden identifiziert. Die in allen diesen Spektren auftretenden S₂-Banden lassen sich in das bekannte ³Σ—³Σ-System (vgl. NAUDÉ u. CHRISTY, C. 1931. II. 360) einordnen. Im Spektrum einer Entladung in COS wurde zwischen 3077—2880 Å ein neues Bandensystem mit einer Serie nach Violett abgeschattierter Banden im Abstand von ca. 370 cm⁻¹ beobachtet. Zahlreiche Aufnahmen sind beigefügt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 132. 310—30. 1931. South Kensington, Imperial College.)

BORIS ROSEN.

F. A. Jenkins, Yale K. Roots und Robert S. Mulliken, *Das rote CN-Bandensystem.* (Vgl. C. 1932. I. 635.) Das rote CN-System ist im Kohlebogen intensiv, aber infolge der Überlappungen wenig zur Analyse geeignet. Als Lichtquelle dient CCl₄-Dampf, der in ständigem Strom in einem solchen von akt. Stickstoff eingeleitet wird. Aufnahmen im 6-m-Gitter in 1. u. 2. Ordnung zwischen 3500 u. 8000 Å, Vergleichsspektrum Fe; Belichtungszeit 4—10 Stdn. Vermessung der Rotationsstruktur in 7 stärkeren u. der Köpfe in 17 schwächeren Einzelbanden auf 0,01 Å genau. — Der Übergang ist ²H → ²Σ; ²H liegt verkehrt, die Spinaufspaltung in ²Σ ist gering; jede Einzelbande besteht aus 8 Zweigen. Die Konstanten des ²H-Terms sind: A = -52,2 cm⁻¹; B_v = 1,6990 - 0,017 46 (v + ½) cm⁻¹; D_v = -[6,133 + 0,0127 (v + ½)] · 10⁻⁶ cm⁻¹; I_e = 16,28 · 10⁻⁴⁰ g cm²; r_e = 1,236 · 10⁻⁸ cm. Die für ²Σ abgeleiteten Konstanten stimmen mit jenen aus den violetten CN-Banden für den ²Σ-Grundterm berechneten überein.

Die Intensitäten u. Lagen der Einzellinien des roten Systems erfüllen die Erwartungen aus der Theorie; die ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ sind stärker als die ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ -Banden. — Werte für die Konstanten der Spin- u. der Λ -Typverdopplung werden angegeben. — Störungen werden in $v' = 6$ für $J = 13\frac{1}{2}$, $J = 25\frac{1}{2}$ u. $J = 27\frac{1}{2}$ gefunden, die ausgezeichnete Bestätigungen der Theorie bilden; sie stehen in Korrespondenz zu den Störungen in den violetten CN-Banden, deren oberer Term ${}^2\Sigma$ mit dem ${}^2\Pi$ -Term sich überschneidet. Eine weitere Störung in ${}^2\Pi_{1/2}$ ($v' = 7$) wird als Näherung des $a\,{}^2\Sigma^{(12)}$ -Terms (ohne Überschneidung) gedeutet. — Die Schwingungsanalyse der R_2 -Köpfe von 17 Banden ergibt nach Korrektur auf den Bandensprung (in cm^{-1}):

$$v = 11\,043,20 + 1788,66(v' + \frac{1}{2}) - 12,883(v' + \frac{1}{2})^2 \\ - 2068,79(v'' + \frac{1}{2}) + 13,176(v'' + \frac{1}{2})^2.$$

Kleine Störungen von 1—2 cm^{-1} treten für $v' = 6$ u. $v' = 7$ an den Ursprungstellen auf. Die Intensitätsbeziehungen sichern die Numerierung der Schwingungsquanten des ${}^2\Pi$ -Terms. — Aufnahmen sind reproduziert; Fortratdiagramme u. Diagramme für die Intensitäten in den Zweigen u. die energet. Lage der Rotationsniveaus im Vergleich zu den Nachbartermen (zur Deutung der Störungen) sind wiedergegeben. In Tabellen sind die vermessenen Einzellinien u. Bandenköpfe aufgeführt. (Physical Rev. [2] 39. 16—42. 1/1. 1932. Univ. of Calif.; Findlay-College u. Univ. of Chicago.) BEU.

A. R. Olson und H. A. Kramers, *Normale Schwingungen des Acetylen*. Die relative Größe der Schwingungsfrequenzen in C_2H_2 wird mit Hilfe einfacher Annahmen über die Kräfte klass. berechnet. Das Verhältnis der 3 Valenzschwingungen \parallel zur Molekülchse ist in Übereinstimmung mit der Deutung der Grundschwingungen von MECKE (C. 1930. II. 3372). Für das Verhältnis der beiden Querschwingungen ergibt sich $\delta_2/\delta_1 = 0,816$, statt 1,88 nach MECKE. Vf. vermuten, daß eine Änderung der Zuordnung von MECKE in diesem Falle nötig ist, zumal es unwahrscheinlich scheint, daß die symm. δ_1 -Schwingung als Grundschwingung im Absorptionsspektrum auftritt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 136—38. Jan. 1932. Berkeley, California, Univ., Chem. Lab.)

BORIS ROSEN.

A. H. Croup, *Die Wirkung der Temperatur auf die Absorptionsbanden des Benzols und einiger seiner Derivate bei niedrigen Temperaturen*. Die ultravioletten Absorptionsbanden des Benzols u. des *o*-, *m*- u. *p*-Dichlorbenzols wurden im Temp.-Bereich -190° bis 20° untersucht. Alle 4 Verb. zeigen unaufgelöste Haupt- u. Nebenbanden, deren Intensitäten u. Frequenzen mit sinkender Temp. ansteigen; die Frequenz-Temp.-Funktionen sind ungefähr quadrat. mit Ausnahme der Gebiete der Schmelzpunkte. Die Frequenzdifferenzen der Teilbanden bleiben nahezu konstant, stimmen mit jenen aus anderen spektroskop. Methoden überein. Diese Frequenzen können nicht mehr als innere Schwingungen der Moll. gedeutet werden, da die Temp.-Verschiebung keine Übereinstimmung liefert. Zur Deutung wird die Annahme einer gestörten Rotation vorgeschlagen. (Physical Rev. [2] 39. 178. 1/1. 1932. Univ. of Pittsburgh.) BEUTLER.

S. Bhagavantam und S. Venkateswaran, *Polarisation der Ramanstreuung*. Genaue Messungen mit einer verbesserten Versuchsanordnung ergeben beim systemat. Studium einer Reihe von Fl. bei keiner Ramanlinie Depolarisationsgrade über $6/7$ (vgl. CABANNES, C. 1932. I. 913). Der Grenzwert $6/7$ tritt besonders bei Rotationsramanlinien auf, aber auch eine Reihe von Schwingungsramanlinien haben ein $\rho = 6/7$ (z. B. Bzl.: 605, 1584, 1605; Ameisensäure: 189, 1398, Thiophen: 760 cm^{-1} usw.). Genaue Bestst. an der Bzl.-Linie 992 ergeben eine Depolarisation von $7/10$. Die Tetrachloride von C, Si, Ti u. Sn geben für ihre analogen Linien 459, 426, 382 u. 367 cm^{-1} eine Depolarisation von 4 bzw. 11, 12 u. 16%. Daß diese Linien, die zu einer Symmetrieschwingung der tetraedr. Moll. gehören, eine ausgesprochene Depolarisation zeigen, ist bei der opt. Anisotropie der Moll. zu erwarten. (Nature 129. 580. 16/4. 1932. Calcutta.)

DADIEU.

H. W. Melville, *Photochemische Zersetzung von Phosphin*. PH_3 absorbiert unterhalb 220 μ kontinuierlich; zwischen 220 u. 230 μ zeigen sich 3 diffuse Banden. Im ultravioletten Licht zers. sich PH_3 in P u. H_2 . Die Hg-sensibilisierte Zers. wird vom Vf. genauer untersucht. Die Rk.-Geschwindigkeit ist etwa 10-mal größer als bei NH_3 unter gleichen Bedingungen; sie nimmt mit zunehmender Oberfläche des Rk.-Gefäßes ab. Die Dissoziationsprodd. rekombinieren also an der Gefäßwand. Ar ist ohne Einfluß; O_2 beschleunigt die Zers. erheblich. O_2 reagiert also mit den Dissoziationsprodd. u. verhindert so ihre Rekombination; die gebildeten Oxyde starten dann eine stabile Kettenrk. zwischen PH_3 u. O_2 (vgl. DALTON u. HINSELWOOD, C. 1930. I. 792). Die Verss. geben eine Erklärung für die von HINSELWOOD u. CLUSIUS (C. 1931.

I. 898) beobachtete Herabsetzung des krit. Explosionsdruckes von $\text{PH}_3\text{-O}_2$ -Mischungen bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Vf. nimmt an, daß bei diesen Verss. durch die zufällige Ggw. von Hg bei der Bestrahlung PH_3 zers. wird; die Zers.-Prodd. (PH oder PH_2) werden an den Gefäßwänden absorbiert, so daß der Kettenabbruch der therm. Rk. an der Gefäßwand verhindert wird, wodurch der Explosionsdruck herabgesetzt wird. Vf. weist noch nach, daß der Effekt wandabhängig ist u. auch bei Vorbehandlung der Gefäßwand mit H-Atomen eintritt. (Nature 129. 546. 9/4. 1932. Edinburgh, Univ. Chem. Dept.)

LORENZ.

M. Qureshi und M. K. Rahman, *Photolyse wässeriger Wasserstoffsperoxyd-lösungen*. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ALLMAND u. STYLE (C. 1930. II. 518) finden Vff., daß die Geschwindigkeit der Photolyse von H_2O_2 proportional der Quadratwurzel der Lichtintensität ist. — Die Quantenausbeute der Rk. ist etwa 8 in 0,5–0,3-m. Lsg., steigt auf 11 in 0,09-m. Lsg. u. fällt mit fallender Konz. (2,76 in 0,01-m. Lsg.). (Journ. physical Chem. 36. 664–69. Febr. 1932. Haiderabad; Indien, Osmania Univ. Coll. Dept. of Chem.)

LORENZ.

Hira Lal Dube und N. R. Dhar, *Photolyse von Kaliumcuprioazolat*. $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ zers. sich im Licht unter Bldg. von Cu u. Cu_2O . Die Rk. ist nullter Ordnung; der Temp.-Koeff. 1,1–1,2; die Quantenausbeute ist niedriger als 1; durch Zusatz von Sensibilisatoren, wie FeCl_3 oder Urannitrat, wird sie etwas erhöht. Die Rk. wird durch CO_2 u. stärker durch O_2 gehemmt. Die Wrkg. von O_2 besteht wahrscheinlich in der Oxydation der Sensibilisatoren, die nur reduziert wirken. Große Mengen überschüssigen $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ beschleunigen die Zers.; die Zers.-Geschwindigkeit wird durch die Sensibilisatoren mit zunehmender Konz. erhöht bis zu einer Grenze, nach der bei weiterer Steigerung der Sensibilisatorkonz. die Rk.-Geschwindigkeit abfällt. Die Wrkg. der Sensibilisatoren beruht hauptsächlich auf der stärkeren Absorption des ultravioletten Lichtes. — Vff. nehmen an, daß bei der Photozers. von $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ zunächst das Mol. aktiviert wird; beim Zusammenstoß des akt. Mol. mit einem inakt. entsteht ein angeregtes CuC_2O_4 -Mol., das bei weiterer Lichtabsorption endlich in Cu, Cu_2O , CuO u. CO_2 zerfällt (nichtangeregtes CuC_2O_4 ist nicht lichtempfindlich). (Journ. physical Chem. 36. 626–32. Febr. 1932. Allahabad, Univ., Chem. Dept.)

LORENZ.

Robert Livingston und C. H. Schiflett, *Die photochemische Reaktion zwischen Acetylen und Wasser*. Nach REINICKE (C. 1928. II. 2547) wird die photochem. Polymerisation (vgl. LIND u. LIVINGSTON, C. 1932. I. 1339) durch W. infolge Bldg. von Aldehyd gestört. Verss. der Vff. ergeben, daß bei Abwesenheit von O_2 weder im Gas, noch in wss. Lsg. Aldehyde oder Säuren in nachweisbarer Menge gebildet werden. (Journ. physical Chem. 36. 750–51. Febr. 1932. Minneapolis, Minnesota, Univ.)

LOR.

Atma Ram Rajvanshi und N. R. Dhar, *Photosynthese im tropischen Sonnenlicht*. III. (II. vgl. C. 1931. I. 3654.) Im Sonnenlicht wird die Bldg. von Formaldehyd aus CO_2 u. W. oder aus wss. Bicarbonatlg. beobachtet bei Ggw. von Cr_2O_3 , CoCO_3 , NiCO_3 , MnCl_2 , CuCO_3 , NiSO_4 u. organ. Farbstoffen, wie Methylenblau u. Malachitgrün. MnCl_2 u. CoCO_3 wirken am besten. Bei der Einw. von HCl auf Carbonat im Licht bildet sich HCHO, ohne daß die Ggw. eines Sensibilisators notwendig ist. (Journ. physical Chem. 36. 567–74. Febr. 1932. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

LORENZ.

Atma Ram Rajvanshi und N. R. Dhar, *Photosynthese im tropischen Sonnenlicht*. IV. *Synthese von Zuckern und komplexen Stickstoffverbindungen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Ggw. von FeCl_3 , Chlorophyll, NiCO_3 , Methylorange oder ZnO werden im Sonnenlicht aus HCHO reduzierende Zucker gebildet; FeCl_3 wirkt am besten. Der Temp.-Koeff. der Rk. ist 1,1. — Bei Belichtung von HCHO u. NH_3 bei Ggw. von TiO_2 wird eine größere Menge Hexamethylentetramin gebildet als bei Abwesenheit von TiO_2 , sowie etwas Urethan. (Journ. physical Chem. 36. 575–85. Febr. 1932. Allahabad, Univ., Chem. Labor.)

LORENZ.

N. R. Campbell, *Der experimentelle Beweis eines fundamentalen photoelektrischen Gesetzes*. Vf. zeigt einen experimentellen Weg, der es gestattet, einwandfrei die Proportionalität zwischen einfallender Strahlung u. primärer Elektronenemission an einer photoelektr. Kathode zu beweisen. (Trans opt. Soc. 32. 61–65. 1930/31. Wembley, Research Lab. of the General Electric Co. Ltd.)

DÜSING.

George B. Welch, *Lichtelektrische Ermüdungserscheinungen des Kobalts*. Die photoelektr. Ermüdung des Kobalts erweist sich als abhängig von den in der Apparatur verwendeten Kitten. Die Verss. werden bei 10^{-7} bis 10^{-5} mm Hg durchgeführt. N_2 in der Photozelle ergibt die bekannten Ermüdungserscheinungen. (Physical Rev. [2] 37. 1707. 1931. Marshall College.)

EISENSCHITZ.

René Audubert und Cécile Stora, *Die photogalvanischen Eigenschaften von Cadmiumsulfid*. Beim Elektrolysieren von Na_2S mit Cd-Anode wird ein CdS-Nd. hoher photogalvan. Empfindlichkeit erhalten; das Photopotential ist im allgemeinen negativ, besonders wenn eine oxydierende Verb. als Elektrolyt dient. Der Einfluß verschiedener Elektrolyten wird untersucht. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der Theorie des Vfs. (vgl. C. 1932. I. 1341). — Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei 5200 Å; bei kürzeren Wellenlängen treten noch Nebenmaxima auf, während die Empfindlichkeit nach längeren Wellen ziemlich gleichmäßig abnimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1124—26. 29/3. 1932.) LORENZ.

Ludwig Bergmann, *Über die Einwirkung von polarisiertem Licht auf Sperrschicht-Photozellen*. Vorl. Mitt. Der Vf. untersucht den Einfluß der Polarisationsrichtung u. des Einfallswinkels der Strahlung auf den Photostrom. Eine Sperrschichtphotozelle (Se-Zelle; vgl. C. 1931. II. 3082) wurde verwendet mit einer kreisrunden, wirksamen Oberfläche von 30 mm Durchmesser. Die lichtdurchlässige Elektrode bestand aus einer dünnen, kathod. aufgestäubten Au-Haut. Die Photostrome waren von der Größenordnung 10^{-7} Amp. Die ungefähre Wellenlänge war 615 $\mu\mu$. Mit Ausnahme von 0° u. von 90° ist der Photostrom für jeden Einfallswinkel in dem Falle, daß der elektr. Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, stets größer als bei der dazu senkrechten Polarisation. (Physikal. Ztschr. 33. 17—19. 1/1. 1932. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) SCHNUR.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

H. S. W. Massey, *Der Zusammenstoß von Elektronen mit rotierenden Dipolen*. Wenn die Dipole ein Moment $\ll 1,27 \cdot 10^{-18}$ haben, können die Zusammenstöße von Elektronen mit ihnen auch für kleine Geschwindigkeiten nach der BORNschen Methode behandelt werden. Die Anregungswahrscheinlichkeit des ersten Rotationszustandes hat ihr Maximum bei 0,3 V u. überwiegt großordnungsmäßig die Wahrscheinlichkeit für elast. Stöße. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 28. 99—105. 1932. Cambridge, Trinity College.) DIDLAUKIS.

Philip Rudnick, *Neutralisation und Ionisation von Heliumteilchen hoher Geschwindigkeit*. Mittels einer Bogenentladung aufgeladene He-Teilchen werden mittels Spannungen zwischen 7 u. 22 kV beschleunigt u. in He geführt; Vf. mißt das Mengenverhältnis der geladenen zu den neutralen Atomen, die freie Weglänge für Ionisation u. für Neutralisation. Die Häufigkeit, mit der Elektronen durch α -Teilchen eingefangen werden, erweist sich bei den schnellen Ionen als stark abhängig von der Geschwindigkeit. (Physical Rev. [2] 37. 1707. 1931. Univ. of Chicago.) EISENSCHITZ.

John T. Tate und P. T. Smith, *Die Ionisation von Stickstoff und Kohlenoxyd durch Elektronenstoß und deren „Ultraionisations“potentiale*. Der gesamte positive Ionenstrom in N_2 u. CO wird in Abhängigkeit der Elektronenenergie (bis zu 750 V) gemessen. Die Ausbeute an Ionen ist nahezu die gleiche wie bei den 1-atomigen Gasen. Die maximale Ionenausbeute von N_2 erhält man bei 100 V, von CO bei 105 V. In beiden Gasen werden mehrere „Ultraionisations“potentiale gemessen. (Physical Rev. [2] 37. 1705. 1931. Univ. of Minnesota.) EISENSCHITZ.

Georg Stetter, *Eine neue Methode zur Messung der Ionenbeweglichkeit*. Mit dem Röhrenelektrometer (vgl. ORTNER u. STETTER, C. 1929. II. 526) kann man sehr kleine Ladungsänderungen z. B. die Aufladung einer isolierten Elektrode durch die Ionen eines einzigen α -Strahls, nicht nur richtig proportional, sondern auch formgetreu wiedergeben; man kann somit auf dem Registrierstreifen den Vorgang der Aufladung zeitlich verfolgen. Dadurch bietet sich eine einfache Möglichkeit, die spezif. Ionisierung längs der α -Bahn, also gewissermaßen die BRAGSche Kurve für den Einzelstrahl zu finden, wenn man nämlich den α -Strahl im elektr. Felde so legt, daß die Ionen von den verschiedenen Teilen der Bahn nacheinander auf die Auffangelektrode gelangen. Es ist allerdings notwendig, vor die Auffangelektrode ein Gitter anzubringen, damit nur die auftreffenden wahren Ladungen, nicht die vorher erzeugten Influenzladungen registriert werden. — Die von **Dannbauer** durchgeführten Verss. ergeben für positive u. negative Ionen im wesentlichen die gleichen Ionenbeweglichkeiten wie man sie bisher angenommen hat. Doch ist die wahre Streuung der Beweglichkeiten, von sonst gleichartigen Ionen sicherlich viel kleiner als bisher angenommen. (Physikal. Ztschr. 33. 294—96. 1/4. 1932. Wien, II. Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

R. Seeliger, *Der Mechanismus der positiven Säule in einatomigen Gasen*. I. Zusammenfassender Bericht. (Physikal. Ztschr. 33. 273—94. 1/4. 1932.) SKALIKS.

A. Güntherschulze und **F. Keller**, *Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden*. In Fortsetzung der C. 1931. II. 2427 referierten Unters. wird das Auftreten einer dünnen, scharf abgegrenzten Leuchtzone im ASTONschen Dunkelraum der Glimmentladung in He vor Na- u. Li-Kathode beobachtet. Die Leuchtzone entspricht der Anregung der D-Linien des Na u. der roten Li-Linie. Vor Zn-, Cd-, Tl-Kathoden sind solche Zonen nicht beobachtet worden. (Ztschr. Physik 75. 105—08. 17/3. 1932. Dresden, Techn. Hochschule.)

BORIS ROSEN.

R. E. Tarpley, **J. T. Tykociner** und **E. B. Paine**, *Durch die Koronaentladung an Drähten verursachte Schwingungen*. Vff. untersuchen einen Stromkreis mit einem Koronaentladungsrohr, welches mit Luft, N_2 oder CO_2 gefüllt ist; mittels eines Oscillographen wird das Auftreten von Schwingungen (Kreisfrequenz 2000—10000) festgestellt. Diese Schwingungen können nicht Oscillationen des Stromkreises sein, da diese so hoch liegen, daß der Oscillograph gegen sie unempfindlich ist; auch erweist sich die gemessene Frequenz als unabhängig von der Eigenschwingungszahl des Stromkreises. Die Schwingungsform ist vom Gasdruck u. der Stromrichtung im Gase abhängig. Wenn der Draht im Entladungsrohr oxydiert ist, treten keine Schwingungen auf. (Physical Rev. [2] 37. 1689—90. 1931. Univ. of Illinois.)

EISENSCHITZ.

E. W. Thatcher und **N. H. Williams**, *Einfluß der Raumladung auf Stromschwankungen*. Bei Thermionenentladungen treten Schwankungen des Stromes infolge der diskontinuierlichen Elektrodenvorgänge u. infolge der Wärmebewegung der Elektronen im Entladungsraum auf. Der Einfluß der Raumladung auf diese Schwankungen wird experimentell untersucht; für diesen Einfluß wird auch ein theoret. Ansatz abgeleitet; die darin vorgesehene Frequenzabhängigkeit erweist sich als vernachlässigbar klein. (Physical Rev. [2] 37. 1681—82. 1931. Univ. of Michigan.)

EISENSCHITZ.

T. Kousmine, *Die thermo-elektromotorische Kraft zwischen magnetischem und unmagnetischem Eisen*. Es wird der Einfluß der Magnetisierung auf die Größe der Thermokraft eines Thermoelements in Abhängigkeit vom Magnetfeld untersucht. Es zeigt sich, daß die Thermokraft nicht durch die Magnetisierungsrichtung, sondern durch die Größe der Magnetisierung beeinflusst wird, u. zwar beim Fe im Sinne des Temp.-Koeff. Die Thermo-EK. von magnet. gegenüber unmagnet. Eisen steigt bei longitudinaler Magnetisierung u. fällt bei transversaler. Hinsichtlich des Einflusses der Größe der Magnetisierung zeigt sich, daß die Thermo-EK. bei longitudinaler Magnetisierung auf ein Maximum von $12 \mu V$ für eine Temp.-Differenz von 90° , bei einer Feldstärke von 110 Gauß steigt, um bei höheren Feldstärken wieder abzusinken auf einen konstanten Wert von $7 \mu V$ bei Feldstärken bis 900 Gauß ; das Maximum der Thermo-EK. liegt annähernd beim Beginn der magnet. Sättigung. Bei transversaler Magnetisierung wächst der absolute Betrag der Thermo-EK. auf $6 \mu V$ u. bleibt dann bis zu Feldstärken von 900 Gauß konstant. (Helv. phys. Acta 4. 364—66. 1931. Lausanne.)

EDENS.

O. Stierstadt, *Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in Magnetfeldern*. Zusammenfassung der Arbeit des Vfs. (vgl. C. 1931. I. 3217; II. 1543) u. Diskussion der Widerstandsänderungen ferromagnet. Stoffe in Magnetfeldern. (Ztschr. techn. Physik 13. 65—71. 105—11. 161—65. 1932. Göttingen, Univ. Inst. f. angew. Elektrizität.)

LORENZ.

E. P. T. Tyndall und **A. G. Hoyem**, *Widerstand von Zink-Einkristallen*. An Einkristallen aus bestem KAHLBAUM-Zn werden Bestst. des spezif. Widerstandes ausgeführt. Es werden gefunden $\rho_{\parallel} = 6,20$ u. $\rho_{\perp} = 5,86 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm/cm}^2$ u. für das Verhältnis $\rho_{\parallel} : \rho_{\perp} = 1,057$. Spekt. reines Zn ergibt in der Mehrzahl der Verss. den gleichen Wert für $\rho_{\parallel} : \rho_{\perp}$, während für ρ_{\parallel} u. ρ_{\perp} um $0,6\%$ kleinere Werte als für KAHLBAUM-Zn gefunden werden. Einzelne spekt. reine Krystalle geben abweichende Werte. Diese stimmen mit älteren von BRIDGMAN gefundenen Werten überein. Die mangelnde Übereinstimmung in den von BRIDGMAN u. den Vff. gemessenen Werten läßt sich nicht erklären durch die Annahme eines verschiedenen Spannungszustandes der Krystalle, vielmehr scheinen in den Krystallen Unterschiede vorhanden zu sein, deren Ursprung in noch unbekanntem Einflüssen auf das Krystallwachstum gesehen wird. (Physical Rev. [2] 38. 820—27. 15/8. 1931. State Univ. of Iowa, Physical Lab.)

HÜNGER.

Kurt Mendelssohn und **Franz Simon**, *Über den Energieinhalt des Bleies in der Nähe des Sprungpunktes der Supraleitfähigkeit*. Es wird ein App. nach dem LINDE-Prinzip beschrieben, der zur Ausführung calorimetr. Messungen bis zu 2° K herab eingerichtet ist. Mit Hilfe dieses App. werden Erwärmungskurven von Pb aufgenommen.

Am Sprungpunkt findet sich keine anomale Änderung des Energieinhaltes von mehr als 0,01 cal/Mol. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **16**. 72—76. Febr. 1932.) SKALIKS.

A. H. Wilson, *Die Theorie der Elektronenhalbleiter*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 2816.) (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **134**. 277—87. 3/11. 1931. Cambridge, EMMANUEL Coll.) SKALIUS.

W. Jost, *Über die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers*. Im gleichen Vers. werden an demselben α -Ag₂S die Leitfähigkeit u. die Überführungszahl gemessen. Die Prüfung der Leitfähigkeit ergab für Gleich- u. Wechselstrom übereinstimmende Werte, mit Schwefelgeh. $\kappa = 50$, ohne Schwefel $\kappa = 700$. Weiter wurden noch Leitfähigkeitsmessungen an Ag₂S-Cu₂S-Mischkrystallen verschiedenen Cu-Geh. gemacht. Durch Cu-Zusatz wird die Leitfähigkeit des Ag₂S beträchtlich herabgesetzt. An Hand der Überführungszahlen läßt sich die hohe Leitfähigkeit des Ag₂S nur durch eine sehr große Ionenbeweglichkeit des Silberions deuten. Jede modellmäßige Deutung dieser Erscheinung versagt aber bisher. Die Diskrepanz von Leitfähigkeitsmessungen an Ag₂S u. Fremddiffusionsvers. wird dadurch zu klären versucht, daß den Kupferionen eine sehr viel kleinere Ionenbeweglichkeit als den Silberionen zugewiesen wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B **16**. 129—42. März 1932. Hannover, T. H., Inst. f. phys. Chemie.) BRILL.

R. L. Müller, *Natur der Ionenleitfähigkeit von Glas*. Vf. hatte beobachtet, daß die elektr. Leitfähigkeit von Boratgläsern von einem Na₂O-Geh. von 3—5% ab bei weiterem Na-Zusatz stark steigt (vgl. SCHRUCHKAREW u. MÜLLER, C. 1930. II. 3376). Unters. der Lösungsgeschwindigkeit dieser Gläser bei 100° zeigen, daß auch hier von diesem Na-Geh. ab starke Eig.-Änderungen auftreten. Vf. nimmt an, daß in diesem Konz.-Gebiet die polaren Boratmoll. orientiert werden. Dies führt unter Verschwinden von unbesetzten Stellen zu dichter Packung. Die Schichten der B₂O₃-Moll. verschwinden nun zwischen den polaren Boratmoll., gerade in dem Konz.-Gebiet, indem die Leitfähigkeitszunahme eintritt. Gleichzeitig mit der Orientierung nimmt die Dissoziationsarbeit ab, so daß das Leitvermögen größer wird. (Nature **129**. 507—08. 2/4. 1932. Leningrad, Inst. of Chemical Physics.) LORENZ.

Sydney Raymond Carter und Thomas Joseph Glover, *Der Einfluß der Temperatur auf die Oxydationspotentiale der Mischungen von Ferro- und Ferrichlorid in salzsaurer Lösung*. Die Potentiale einer Fe²⁺/Fe³⁺-Elektrode in HCl-Lsg. verschiedener Konz. wurden bei 20 u. bei 60° gemessen. Wenn das Potential einer Elektrode mit gleichen Fe²⁺- u. Fe³⁺-Konz. mit E_0 bezeichnet wird, kann das Potential E einer Elektrode mit beliebigem Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis durch $E_0 = E + 0,0001983 T \cdot \log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ bei beiden Temp. berechnet werden. Die Wärmetönung der Rk. in der Elektrode wächst von 4,49 Cal bei [HCl] = 0 auf 10,78 Cal bei [HCl] = 10,02. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. wird berechnet. — Das Potential der Elektrode wächst mit steigender Konz. u. wird durch wachsende Säurekonz. vermindert. Bei Mischungen mit hohem Fe²⁺-Überschuß wachsen die Potentiale bei allen Säurekonz., während bei hohem Fe³⁺-Überschuß Temp.-Steigerung das Potential nur bei geringer Säurekonz. steigert, bei hoher Säurekonz. aber herabsetzt. Da der Temp.-Einfluß klein gegenüber dem Säureeinfluß ist, bleiben die Schlüsse über den Einfluß von SO₂ auf das Potential der Fe²⁺/Fe³⁺-Elektrode bestehen (C. 1925. I. 1389). (Journ. physical Chem. **36**. 679—87. Febr. 1932. Edgabaston, Univ. of Birmingham.) LORENZ.

A. Klemenc, *Über Glimmlichtelektrolyse*. In Gemeinschaft mit H. F. Hohn. Gekürzte Fassung der C. 1931. II. 2429 referierten Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **37**. 742—44. 1931. Wien. Univ., Chem. Lab., Anorgan. Abt.) LORENZ.

A. Travers und Jean Aubert, *Untersuchung des Elements Fe gegen FeS und die Passivierung des FeS*. Es wird über Messungen berichtet, die für das Element Fe-FeS in einer 1%ig. Na₂SO₄-Lsg. eine Potentialdifferenz von 0,85 V ergeben, wobei das FeS als edler erscheint u. das Fe angegriffen wird. Ferner zeigt sich, daß FeS durch eine Lsg. von 5%ig. Chromsäure passiviert werden kann, so daß das Potential gegenüber der Kalomelektrode +0,53 V anstatt +0,13 V im nichtpassivierten Zustand beträgt. Dagegen geht das Potential in einer 0,5-n. H₂SO₄-Lsg. auf -0,16 V herunter, so daß also das FeS unter Bldg. von H₂S zers. wird. In 0,1-n. H₂SO₄-Lsg. dagegen bleibt das Potential etwa +0,12 V. (Chim. et Ind. **26**. 1040. 1931.) EDENS.

Susil Chandra Biswas, *Die diamagnetische Suszeptibilität der Edelgasatome nach Slaters Methode*. Die diamagnet. Suszeptibilität von Atomen ist eine Funktion der mittleren Kernabstände der Elektronen. Unter Verwendung einer genäherten Wellen-

funktion hat SLATER (vgl. C. 1930. II. 1824) eine Berechnung der Abstände aus der effektiven Hauptquantenzahl u. effektiven Kernladung angegeben. Vf. verwendet diese Zusammenhänge zur Berechnung der Suszeptibilität von *Kr, X, Ra, Em.* (Physical Rev. 38. 1784—85. 1931. Bengal, Dacca Univ., Phys. Dep.) EISENSCHITZ.

Ernst Czerlinsky, *Über magnetische Sättigung.* Die Vers. des Vf., den schon von WILHELM WEBER vermuteten Diamagnetismus eines ferromagnet. Materials nachzuweisen, führten zu keinem entscheidenden Resultat; daher muß eine vorläufige Veröffentlichung von GANS (C. 1930. I. 2369) über die ersten Ergebnisse der Beobachtungen des Vf. zurückgenommen werden. — Da das ursprüngliche Ziel nicht erreicht werden konnte, untersuchte Vf. die Gesetze, nach denen ferromagnet. Materialien (Fe, Ni, Permalloy) bei starken Feldern sich ihrer Sättigung nähern. Über die Ergebnisse vgl. die Originalarbeit. (Ann. Physik [5] 13. 80—100. 26/3. 1932. Königsberg, II. Physikal. Inst.) SKALIKS.

S. Ramachandra Rao, *Anomaler Diamagnetismus von Wismut.* Vf. hatte nachgewiesen, daß die Abnahme der diamagnet. Suszeptibilität beim Pulvern von Bi z. T. auf Oxydation beruht (vgl. C. 1931. II. 2973), daß aber eine geringe Abnahme reell ist. Dies wird nun durch folgenden Vers. gesichert: wenn kolloides Bi, das durch Behandlung mit Weinsäure u. A. von Oxyd befreit wurde, im Vakuum geschm. wird, dann zeigt der erstarrte Regulus nahezu wieder die Suszeptibilität von kompaktem Bi. (Nature 129. 545—46. 9/4. 1932. Annamalainagar, Annamalai-Univ.) LORENZ.

E. H. Williams, *Magnetische Eigenschaften von Kupfer-Nickellegerungen.* Es wird die magnet. Suszeptibilität von Cu-Ni-Legierungen mit 0,1—70% Ni-Geh. bestimmt u. im besonderen die Änderung der Suszeptibilität in der Nähe der Übergangspunkte von Dia- zu Paramagnetismus u. von Para- zu Ferromagnetismus untersucht. Trotzdem Cu nur schwach diamagnet. ist, sind 0,8—0,9% Ni erforderlich, um den Diamagnetismus des Cu zum Verschwinden zu bringen. Damit die Legierungen bei Zimmertemp. ferromagnet. Eigg. zeigen, sind 56% Ni nötig. Die Legierungen mit 1—30% Ni folgen trotz ihrer paramagnet. Eigg. keinem für die Abhängigkeit der Suszeptibilität paramagnet. Metalle von der Temp. bekannten Gesetz. Mit steigender Temp. wächst die magnet. Suszeptibilität zunächst u. nimmt wieder ab. Das Maximum liegt in der Nähe des CURIE-Punktes für Ni. Bei mehr als 30% Ni-Geh. fällt die magnet. Suszeptibilität mit steigender Temp. (Physical Rev. [2] 38. 828—31. 1931. Univ. of Illinois, Lab. of Physics.) HÜNIGER.

Heinrich Schmolke, *Die allgemeinere und die speziellere Ausdrucksform des Wärmetheorems von Nernst.* Vf. liefert einen Beitrag zu der Frage, ob die von NERNST oder die später von PLANCK gegebene Fassung des NERNSTschen Wärmetheorems die allgemeinere ist, indem er die beiden Formulierungen, $\lim (S_2 - S_1) = 0$ (für $T = 0$) bzw. $\lim S = 0$ (für $T = 0$) bzgl. ihrer Anwendbarkeit auf eingefrorene Systeme prüft. Die NERNSTsche Fassung schließt die Anwendung des Wärmesatzes auf solche thermodynam. unbestimmte Systeme prinzipiell aus. Dagegen vertritt Vf. die Anschauung, daß der PLANCKschen Formulierung hinzugefügt werden muß, daß der Wärmesatz auf eingefrorene Phasen nicht anwendbar ist, da eine prinzipielle Unmöglichkeit der Anwendung bei dieser Fassung nicht besteht. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 33. 780—83. 1931. Berlin.) JUZA.

J. L. Finck, *Die Anwendung der Clapeyron-Clausiussschen Gleichung auf Dissoziationen in der Gasphase.* Vf. leitet eine Analogie zwischen dem Verdampfungsgleichgewicht u. dem Dissoziationsgleichgewicht mittels eines hypothet. Prozesses ab u. findet Übereinstimmung des so errechneten Dissoziationsgleichgewichtes von NH_3 , H_2O , CO_2 mit der Erfahrung. (Physical Rev. [2] 37. 1698—99. 1931. Washington, D. C.) EISENSCHITZ.

Yvonne Dupont, *Physikochemische Anwendung der Thermodynamik bewegter Systeme.* Das Verh. von Moll. in einem Zentrifugalkraftfeld u. im Schwerkraftfeld wird nach der Affinitätstheorie von DONDER untersucht; es lassen sich die Gleichungen von SVEDBERG (C. 1931. II. 1669) u. von PERRIN ableiten. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 18. 83—94. 1932.) LORENZ.

A. Bogros, *Beitrag zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Lithiumdampfes.* Ausführliche Mitteilung zu C. 1930. II. 3379 (Dampfdruck von Li) u. 872 (Struktur der Linie 6708 Å). (Ann. Physique [10]. 17. 199—282. März 1932.) LORENZ.

Ernest Robinson, W. Andrew Wright und George W. Bennett, *Konstant verdampfende Systeme.* Untersucht wurden die Systeme: *Toluol-Methylalkohol*; *Toluol-A.*; *Toluol-n-Propylalkohol*; *Toluol-n-Butylalkohol*; *Xylol-n-Butylalkohol*; *Toluol-*

i-Propylalkohol; *Bz*l.-Methylalkohol; Chloroform-Methylalkohol. Die Mischungen werden auf konstanter Temp. (zwischen 0° u. Kp.₇₆₀) gehalten u. von trockener Luft durchströmt. Die Zus. des Kondensats wird refraktometr. bestimmt. Die Zus. der konstant verdampfenden Mischung ändert sich kontinuierlich von der Zus. bei Kp.₇₆₀ bis zu 0°. Vff. weisen darauf hin, daß konstant verdampfende Mischungen eng mit konstant sd. Mischungen verwandt sind. Die Änderung des Molenbruches der Komponenten in der konstant verdampfenden Mischung N_2/N_1 mit der Temp. t kann dargestellt werden durch $N_2/N_1 = At + B$ oder in einigen Fällen durch $N_2/N_1 = A t^2 + B t + C$, wobei A , B u. C Konstanten sind. (Journ. physical Chem. **36**. 658—663. Febr. 1932. Grove City, Pennsylvania.) LORENZ.

Arthur Grollman, *Die Dampfdruckerniedrigungen wässeriger Lösungen von Phosphatpuffergemengen bei 20,3°*. Es wurde die Dampfdruckerniedrigung, die bei $1/16$ -molaren wss. Lsgg. von KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 u. deren Gemischen auftritt, gemessen (Tabelle im Original). (Biochemical Journ. **25**. 166—68. 1931. London, Dep. of Physiol. and Biochem., Univ. College.) CHARGAFF.

H. A. Stuart und **Max Weiß**, *Über eine optische Methode zur Bestimmung von Dampfdrücken*. Vorl. Mitt. Es wird vorausgesetzt, daß die Mol.-Refr. $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \cdot M/\rho$ für den Dampf konstant ist (Änderung im Druckbereich 0—2 at sicher viel kleiner als $1/1000$). Dann ist der Ausdruck $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ der D. ρ proportional, kann also als relatives Maß für diese benutzt werden. Aus einer einzigen Meßreihe (Messungen des Brechungsindex) lassen sich die absol. D.D. als Funktion des Druckes bis zu 2 at bei konstanter Temp., also auch die Isothermen des Dampfes, rasch u. auf ein Tausendstel genau bestimmen. Adsorptionseffekte u. Verunreinigungen sind prakt. ohne Einfluß auf die Genauigkeit des Resultats. — Messungen mit Hilfe des JAMN'schen Interferentialrefraktors u. einer besonders konstruierten Glasapparatur an CO_2 , Luft u. Ä. zeigen die Brauchbarkeit der Methode. Die aus den einzelnen Meßreihen für 300 mm berechneten wahren D.D. weichen um nicht mehr als 2 Promille vom Mittelwert ab. (Physikal. Ztschr. **33**. 302—04. 1/4. 1932. Königsberg i. Pr., II. Physikal. Inst.) SKAL.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

B. L. Vanzetti, *Die sogenannte kolloidale Kohle aus Kohlehydraten und Schwefelsäure*. Vorl. Mitt. Saccharose, Glucose, Fructose u. Cellulose wurden der langsamen Einw. von H_2SO_4 in wss. Lsg. ausgesetzt. Dabei war zuerst eine Bräunung bis Schwärzung zu beobachten, zugleich mit einer Trübung der Lsg. u. Entstehung kolloidaler Gebilde. Nach einigen Tagen setzte sich ein braunes bis schwarzes Koagulat ab, während die überstehende Fl. zuerst hellgelb, dann farblos wurde. Nach weiterem Stehen zeigte diese überstehende Schicht kein TYNDALL-Phänomen mehr, hingegen eine sehr schöne blaue Fluorescenz. Die Säure wurde auch bei gewöhnlicher Temp. zum Teil reduziert, was durch Auftreten geringer H_2S -Mengen deutlich wurde. Nach 2—3 Monaten verwandelte sich die schwefelsaure Lsg. in eine schwarze, blanke u. elast. Gelatine, die nach dem Waschen mit W. u. Trocknen in eine sehr harte M. zerfiel. In den wss. Auszügen wurden Oxydationsprodd. gefunden, die später beschrieben werden sollen. (Rendiconti Seminario Facolta Scienze Universit  Cagliari **1**. 49—50. 1931.) G. WEISS.

Charles B. Hurd und **Henry A. Letteron**, *Untersuchungen über Kieselsäuregele*. I. *Messungen der Oberflächenspannung während des Absetzens und der Einfluß der Temperatur auf die Absetzzeit*. In Mischungen von Wasserglas u. CH_3COOH wird die Oberflächenspannung mittels des App. von DU NOUY bestimmt. Die Oberflächenspannung bleibt längere Zeit nach dem Mischen konstant u. ändert sich dann sehr rasch. Zur Probe auf beendete Gelbildung wird ein Glasstab in einem Winkel von 20° zur Vertikalen in die Mischung gesteckt; der Glasstab bleibt stehen, wenn das Gel gebildet ist. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessung werden gedeutet durch die Annahme, daß zunächst ein langsamer Vorgang abläuft, der dann von einem raschen abgelöst wird. Um eine genauere Vorstellung von dem langsam ablaufenden Prozeß zu gewinnen, wird die Zeit der Gelbldg. in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Es ergeben sich für die verschiedenen Mischungen lineare, parallele Zeit-Temp.-Kurven. Dies zeigt, daß es sich hier um Prozesse handelt, die einer homogenen Rk. ähneln. Da die Rk. zwischen Na-Silicat u. CH_3COOH als Ionenrk. sehr rasch abläuft, kann es sich nicht um diese Rk. handeln, vielmehr wird eine Agglomeration von SiO_2 -Moll. oder deren Hydraten angenommen. Die Rk.-Ordnung kann zunächst nicht berechnet werden, da die Katalyse durch die H-Ionen berücksichtigt werden müßte. Die Aktivierungswärme der Rk. wird aus der Temp.-Abhängigkeit nach der VAN HETTING

schen Gleichung zu rund 17 000 cal berechnet. (Journ. physical Chem. 36. 604—15. Febr. 1932. Schenectady, Union Coll. Chem. Lab.)

LORENZ.

Harry B. Weiser und Thomas S. Chapman, *Der Mechanismus der gegenseitigen Koagulation*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 972.) Als einer der Faktoren, die die gegenseitige Koagulation positiv u. negativ geladener Sole bestimmen, war in I. von den Vf. die Ggw. von nichtadsorbierten Elektrolyten (Verunreinigungen) festgestellt worden. Der Einfluß dieser Verunreinigungen wird nun näher an positiv geladenen $Al(OH)_3$ - u. $Fe(OH)_3$ -Solen wechselnder Reinheit u. hochgereinigten negativen Solen von As_2S_3 , SnO_2 u. $Cu_2[Fe(CN)_6]$ untersucht. Die Zone gegenseitiger Koagulation ist schmal, wenn die Intermicellarfl. beider Sole nur wenig freie Elektrolyte oder nur Elektrolyten von geringem Fällungsvermögen enthält. In diesen Fällen wird die gegenseitige Koagulation hauptsächlich durch die elektr. Neutralisation infolge der gegenseitigen Adsorption der entgegengesetzt geladenen Kolloidteilchen bestimmt. Wenn aber eines der beiden Sole einen Elektrolyten hoher Fällungskraft enthält, dann ist die Zone der gegenseitigen Koagulation breit. — Wenn eine Reihe positiver Sole nach der optimalen Konz. zur gegenseitigen Koagulation beim Mischen mit negativen Solen geordnet wird, dann ergibt sich die gleiche Reihe für verschiedene negative Sole nur dann, wenn die gegenseitige Koagulation im wesentlichen durch die gegenseitige Adsorption der entgegengesetzt geladenen Teilchen bedingt ist. (Journ. physical Chem. 36. 713—21. Febr. 1932. Houston, Texas, Rice Inst.)

LORENZ.

H. J. C. Tendeloo, *Langsame Koagulation von Solen*. (Vgl. C. 1932. I. 507.) Vf. gibt eine kurze Übersicht über die verschiedenen Anschauungen über die Vorgänge bei der langsamen Koagulation von Solen. (Chem. Weekbl. 29. 151—53. 5/3. 1932.)

ASCHERMANN.

Hugo Fricke, *Die elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante disperser Systeme*. Suspensionen biolog. Zellen haben meist geringe Leitfähigkeit u. hohe DE. Dies kommt dadurch zustande, daß die einzelnen Zellen im Inneren gut leitende Fll. enthalten, aber durch nichtleitende Membranen abgeschlossen sind. — Die Überlegungen des Vf. werden durch experimentelle Untersuchungen von *Milch, Blut, tier. Geweben u. nassem Sand* geprüft. (Physical Rev. [2] 37. 1714. 1931. Cold Spring Harbor, Long Island, The Biological Labor.)

EISENSCHITZ.

Alfred J. Stamm, *Drei Methoden zur Untersuchung der Capillarstruktur angewendet auf Holz*. Vf. versucht 3 für den capillaren Aufbau des *Holzes* wichtige Eigg. zu messen: Das Verhältnis des wirksamen Capillarquerschnittes zu ihrer Länge, den mittleren u. den maximalen wirksamen Capillarradius. Vf. begründet die Ansicht, daß die Durchlässigkeit des Holzes nur in geringem Umfange von den Faserhöhlräumen abhängt, sondern daß die Durchlässigkeit hauptsächlich durch die Poren in den Membranen bestimmt ist, die benachbarte Hohlräume trennen. Da ihre Weite unterhalb des mkr. Bereiches liegt, wird der elektr. Widerstand des mit gutleitenden Salzlgg. getränkten Holzes gemessen u. zur Best. des Verhältnisses von Länge u. Querschnitt der Poren herangezogen. Für die Best. des mittleren wirksamen Querschnittes wird noch der Strömungswiderstand des Holzes gegen W. bestimmt u. nach dem POISEUILLESchen Gesetz ausgewertet. Für die Best. des maximalen Querschnittes wird der Gasdruck gemessen, der der Oberflächenspannung des W. in den Capillaren das Gleichgewicht hält. Die Messungen zeigen den Unterschied zwischen der Capillarstruktur von *Kern- u. Splintholz*. (Physical Rev. [2] 37. 1713—14. 1931. U. S. Dep. of Agriculture, Chem. Forest Prod. Labor.)

EISENSCHITZ.

Ellis I. Fulmer und Jerome Andes, *Die Oberflächenspannungen binärer Mischungen von vier flüchtigen Fettsäuren*. In Fortsetzung der Unters. zur quantitativen Analyse der Hauptprodd. von Fermentationsprozessen, der Fettsäuren (vgl. C. 1931. II. 2636) werden nun die Oberflächenspannungen von $HCOOH$, CH_3COOH , C_2H_5COOH u. C_4H_9COOH in 0,2 u. 0,1-n. wss. Lsg. u. die der 6 möglichen binären Mischungen mit dem Tensiometer nach DU NOUY bestimmt. Die Oberflächenspannung γ der binären Mischungen bei den beiden Normalitäten lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Zus. der Mischung darstellen durch $\log(\gamma - 45) = m^0/10 + b$. (Journ. physical Chem. 36. 467—74. Febr. 1932. Ames, Iowa, State Coll. Lab. of Biophysical Chem.)

LORENZ.

D. C. Henry, *Die Kataphorese suspendierter Teilchen*. I. *Die Gleichung der Kataphorese*. Für die kataphoret. Beweglichkeit fester Kugeln u. Zylinder von beliebiger spezif. Leitfähigkeit u. für die elektroosmot. Geschwindigkeit an ebenen Flächen u. in zylindr. Kanälen beliebigen Querschnitts werden Gleichungen abgeleitet. Unter der Voraussetzung, daß der Krümmungsradius des Teilchens groß gegen die Dicke der

Doppelschicht ist, sind die kataphoret. Beweglichkeit eines nichtleitenden Teilchens u. die elektrosmot. Geschwindigkeiten an entsprechenden Oberflächen die aus der SMOLUCHOWSKISCHEN Gleichung $U = D X \zeta / 4 \pi \eta$ folgenden ($D = DE.$, $X =$ Feldstärke, $\zeta =$ elektrokinet. Potential, $\eta =$ Viscosität der Fl.). Für kolloidale Teilchen, deren Durchmesser nicht groß gegen die Dicke der Doppelschicht ist, variiert die kataphoret. Beweglichkeit mit der Teilchengröße. Für sehr kleine Teilchen wird der Grenzwert $U = D X \zeta / 6 \pi \eta$ erreicht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 133. 106—29. 1/9. 1931. Manchester, THOMAS GRAHAM-Lab. f. Kolloidforschung d. Univ.)
SCHNURMANN.

C. G. Sumner und D. C. Henry, *Kataphorese. II. Eine neue experimentelle Methode und eine Bestätigung der Smoluchowskischen Gleichung.* Zur Prüfung der Folgerungen der vorst. referierten Arbeit wurde eine Methode benutzt, bei der die stat. Ablenkung eines Glasfadens in elektr. Felde gemessen wird. Vff. bedienen sich eines einige 20 cm langen Glasfadens, dessen Durchmesser sehr groß gegen die Dicke der Doppelschicht ist. Der Glasfaden trägt zum Beschweren an seinem unteren Ende eine kleine Glaskugel (ungefähr 1 mm Durchmesser). Als geeignetste Fl. für die Verss. erwies sich eine verd. Pufferlsg. (10^{-4} m Na_2HPO_4). Außer mit elektr. Ablenkung wurden noch Verss. mit mechan. Ablenkung angestellt. Für die Kataphorese zylindr. Glasfäden wurde die Gleichung von SMOLUCHOWSKI bestätigt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 133. 130—40. 1931. Manchester, THOMAS GRAHAM-Lab. f. Kolloidforschung d. Univ.)
SCHNURMANN.

Jnanendra Nath Mukherjee, *Über die Herstellung von Überschichtungsflüssigkeiten, die für kataphoretische Messungen geeignet sind, und über die Unsicherheiten der üblichen Messungen kataphoretischer Geschwindigkeiten.* (Journ. physical Chem. 36. 595—603. Febr. 1932. — C. 1932. I. 2439.)
LORENZ.

E. A. H. Schreinemakers, *Über einige Typen von binären osmotischen Systemen.* (Vgl. C. 1932. I. 2560.) Theoret. Behandlung unveröffentlichter Verss. über die Osmose von Oxal-, Bernstein-, Wein- u. Borsäure u. Na_2CO_3 , bei der auf der einen Seite der Membran entweder reines W. oder Lsg. ständig erneuert wird. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 218—32. 15/2. 1932. Leiden, Univ. Lab. f. anorgan. Chem.)
LORENZ.

G. W. Stewart und R. L. Edwards, *Vergleich der Viscosität und der Anordnung der Moleküle in zweiundzwanzig flüssigen Octylalkoholen.* (Vgl. C. 1932. I. 650.) Vff. gehen von der Annahme aus, daß die Interferenzmaxima in Fl. gemäß der BRAGG'schen Beziehung Periodizitäten anzeigen u. begründen diese Annahme mit der Kohärenz der Strahlung. Ein verwaschenes Maximum wird demgemäß als eine (statist.) Überlagerung vieler benachbarter Periodizitäten interpretiert. Auf diese Weise ist aus den Röntgeninterferenzen an Fettsäuren u. anderen Kettenmoll. zu schließen, daß zweierlei solche statist. Periodizitäten auftreten, derart daß erstens die Moll. in „Gruppen“ mit äquidistanten Mol.-Achsen liegen (die Moll. liegen dabei parallel in 2 senkrechten Scharen von Ebenen); die zweite Periodizität ist durch die Länge der Moll. gegeben; sie ist weniger gut ausgebildet u. läßt große Unterschiede zwischen den verschiedenen Substanzen erkennen; insbesondere fehlt die zweite Interferenz bei dipolfreien Moll. Die Ausbildg. der zweiten Periodizität läßt sich durch Vergleich mit einem Idealkristall gleicher Struktur quantitativ erfassen. Unter Verwendung des Strukturfaktors des Kristalls wird die Intensität des Interferenzmaximums berechnet; die beobachteten Maxima sind in der Fl. weniger intensiv, der Quotient aus beobachteter u. berechneter Intensität ist ein Maß für den Grad der molekularen Ordnung in Richtung der Mol.-Achse. Es ist nun zu erwarten, daß eine Gleitung der Moll. parallel zu ihren Achsen um so leichter stattfinden kann, je schlechter die Moll. in dieser Richtung geordnet sind. Wenn der Reibungswiderstand der Fil. in der Hauptsache durch den Gleitungswiderstand der Mol.-Bündel bedingt ist, muß die Viscosität der Intensität der zweiten Interferenz parallel gehen. Diese Hypothese wird an 22 Octylalkoholen geprüft u. zwar an: Octanol-1, -2, -3, -4; 2-, 3-, 4-Methylheptanol-1, -2, -3, -4; -5, -6-Methylheptanol-1, -2, -3. Vff. vergleichen einmal die Alkohole untereinander, bei welchen die Stellung der CH_3 -Gruppe dieselbe u. die der OH-Gruppe verschieden ist, einmal die Alkohole mit derselben Stellung der CH_3 -Gruppe u. verschiedener Stellung der OH-Gruppe. Die Intensität der Interferenz zeigt fast durchweg den Gang in gleicher Richtung mit der Viscosität. Demnach hat es den Anschein, daß die Kräfte, die die Moll. zu Bündeln bestimmter Länge zusammenzuhalten streben, einen beträchtlichen Anteil zum Reibungswiderstand der Fl. liefern. Daneben ist voraussichtlich noch die

Raumerfüllung der Mol.-Bündel zu berücksichtigen. (Physical Rev. [2] **38**. 1575—82. 1/11. 1931. Univ. of Iowa.)

EISENSCHITZ.

G. W. Stewart, *Vergleich der Viscosität und der Anordnung der Moleküle in zwei- und zwanzig flüssigen Octylalkoholen*. In einer vorhergehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. über den Zusammenhang des aus Röntgendiagrammen gefolgerten Grades der molekularen Ordnung mit der Viscosität bei 22 Octylalkoholen berichtet. Dabei waren die Röntgenaufnahmen bei 20—30° gemacht worden, während die für die Viscosität verwendeten Werte sich auf 0° beziehen. Wenn man die Viscositäten bei 25° zugrunde legt, bleibt der gefundene Zusammenhang bestehen. (Physical Rev. [2] **38**. 2032. 1/12. 1931. Iowa City, Univ.)

EISENSCHITZ.

Lloyd E. Swearingen und **Bernard N. Dickinson**, *Die Geschwindigkeit der Adsorption aus Lösungen*. Die Geschwindigkeit der Adsorption von Mono-, Di- u. Trichloressigsäure an Silicagel u. Blutkohle wird durch Messung der elektr. Leitfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse können gut durch eine Gleichung $dX/dt = k(C - X)$ (X = adsorbierte Menge, C = Gleichgewichtskonz., t = Zeit) dargestellt werden, bis 75—80% der Gesamtmenge adsorbiert sind, wenn während Adsorption genügend geschüttelt wird. Es wird nun versucht, durch Berücksichtigung der Rückwärtsdiffusion den Gesamtvorgang darzustellen; dazu wird eine Gleichung $dX/dt = k(C - X) - KX^n$ verwendet, die im Grenzfall $dX/dt = 0$ die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme ergibt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist aber für diesen Zweck nicht groß genug. — An Silicagel stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht innerhalb 2,5—3 Min. ein, während an C bedeutend längere Zeiten nötig sind. Die Geschwindigkeit der Adsorption der drei Säuren ist verschieden; Silicagel adsorbiert Mono- u. Dichloressigsäure bedeutend rascher als C, nur Trichloressigsäure wird von C etwa gleich rasch adsorbiert wie von Silicagel. Die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt bei Silicagel in der Reihe mono > di > tri ab, bei C in der Reihe tri > mono > di. Silicagel adsorbiert aus 0,1-n. Monochloressigsäure in 50 Sek. prakt. zweimal so viel Säure als aus 0,048-n. Lsg., C 2,4-mal so viel. — Wenn während der Adsorption nicht geschüttelt wird, so ist die Adsorptionsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig. (Journ. physical Chem. **36**. 534—45. Febr. 1932. Norman, Oklahoma, Univ., Chem. Lab.)

LORENZ.

H. Cassel, *Über die Dicke von Adsorptionsschichten auf Quecksilber*. Die Messung adsorbierter Mengen ermöglicht im allgemeinen auch bei bekannter Fläche des Adsorbens keinen Rückschluß auf die Dicke der Adsorptionsschicht, wenn verschiedene Orientierungen des adsorbierten Mol. in Frage kommen. Deshalb wurde die Adsorption des symm. Kohlenstofftetrachlorids an Quecksilber nach der Tropfendruckmethode (vgl. C. 1931. II. 2133, 2134) untersucht. Die Adsorptionsisothermen zeigen eine ausgeprägte Sättigung bei Auffüllung der ersten Moleküllage. Darüber hinaus wächst die Schichtdicke noch auf mehr als das Dreifache, bevor der Sättigungsdruck des fl. CCl₄ erreicht wird. (Trans. Faraday Soc. **28**. 177—79. März 1932. Berlin, Techn. Hochschule.)

CASSEL.

Basrur Sanjiva Rao, *Die Adsorption binärer Dampfgemische an Silicagel*. Die Adsorption von A.-Bzl., Bzl.-CCl₄, A.-W. u. W.-Aceton-Dampfgemischen an Silicagel wird nach einer stat. u. einer dynam. Methode untersucht u. mit der Adsorption aus fl. Phase verglichen. Alle drei Methoden geben übereinstimmende Ergebnisse. A. wird aus Bzl.-Lsg., Bzl. aus CCl₄-Lsg. bei allen Konz. selektiv adsorbiert; A. oder Aceton wird aus verd. wss. Lsg. selektiv adsorbiert, W. aus den konz. Lsgg. Diese Ergebnisse lassen sich unter der Annahme einer W.-Haut in den Gelcapillaren (vgl. PATRICK u. GRIMM, Journ. Amer. chem. Soc. **43** [1921]. 2144) erklären. — Nach der dynam. Methode wird die Adsorptionsgeschwindigkeit gemessen. Anfangs entspricht die Zus. des Adsorbats der Zus. des Dampfes der Fl. Die leichter flüchtige Komponente entwickelt aber rasch einen „Rückdruck“, der die Zus. der Fl. im Gel der der reinen Fl. anzugleichen bestrebt ist. Wenn das Gel eine Komponente selektiv adsorbiert, dann ist der Rückdruck der bevorzugt adsorbierten Komponente geringer als bei Fehlen der selektiven Adsorption. (Journ. physical Chem. **36**. 616—25. Febr. 1932. Bangalore, Central Coll.)

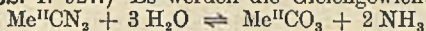
LORENZ.

F. E. Bartell und **E. G. Almy**, *Aktives Silicagel. Die Beziehungen zwischen Aktivität und Wassergehalt und die Temperatur der Aktivierung*. Das Ziel der Arbeit ist die Unters. 1. der Bedingungen, unter denen eine bestimmte Aktivität des Silicagels reproduziert werden kann, 2. der Beziehung zwischen W.-Geh. u. Aktivität, 3. der Art, in der das W. festgehalten wird u. 4. der Struktur des Silicagels. — Als Maß der

Aktivität wird die Benetzungswärme des Silicagels durch W. bestimmt; da unverföfentlichte Verss. zeigten, daß die Benetzungswärmen anderer Fil. für die Aktivität des Silicagels die gleichen relativen Werte geben, so ist die Benetzungswärme des W. nicht nur ein Maaß der Aktivität für W., sondern ein allgemein gültiges Maß der Aktivität des Silicagels. — Das Maximum der Aktivität wird bei Erhitzen auf 300° erzielt; bei Temp. unter 500° spielt die Zeit der Aktivierung kaum eine Rolle, z. B. bei 220° ändert sich die Aktivität bei 24-std Erhitzen unter weniger als 1 mm Druck prakt. nicht. Bei höheren Temp. wird die Zeit der Aktivierung eben so wichtig wie die Temp.; so ändert sich die Benetzungswärme um 1,5 cal, wenn bei 800° statt $\frac{1}{2}$ Stde 2 Stdn. erhitzt wird. — Ein akt. Gel enthält stets W., aber ein eindeutiger Zusammenhang zwischen W.-Geh. u. Aktivität kann nicht gefunden werden. Bei niedrigen Aktivierungstemp. nimmt die Aktivität mit abnehmendem W.-Geh. zu, bei hohen Temp. ab. Temp. u. Dauer der Aktivierung sind ebenso bestimmend für die Aktivität wie der W.-Geh. Bei 800° z. B. nimmt die Aktivität mit der Aktivierungszeit ab, während der W.-Geh. prakt. konstant bleibt. Offensichtlich ist das W. verschieden fest gebunden. Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt sich unter der Annahme, daß ein Teil des W. in relativ großen Zwischenräumen durch Capillarkräfte gebunden ist; dies W. wird leicht abgegeben, wobei neue Oberfläche freigelegt wird, so daß die Aktivität ansteigt. Der Rest des W. ist strukturell gebunden u. wird erst bei hoher Temp. abgegeben, wobei die Gelstruktur z. T. zusammenbricht. Bei noch höherer Temp. tritt eine Art von Krystallisation so rasch ein, daß die Aktivität verloren geht, auch wenn kein W. mehr entweicht. Diese Krystallisation geht auch bei n. Temp. sehr langsam vor sich, worauf die Aktivitätsabnahme, die sich im Verlauf mehrerer Jahre bei Silicagel einstellt, zurückzuführen ist. (Journ. physical Chem. 36. 475—89. Febr. 1932. Ann Arbor, Michigan, Univ.) LORENZ.

B. Anorganische Chemie.

H. Heinrich Franck und Carl Freitag, *Zur Chemie des Kalkstickstoffs*. III. Die *Verseifungsgleichgewichte der Erdalkalicyanamide*. (II. vgl. C. 1928. I. 1; vgl. auch C. 1931. II. 2560. 1932. I. 927.) Es werden die Gleichgewichte der Rkk.:



für Ca, Sr u. Ba in der Richtung von links nach rechts, im Temp.-Gebiet von etwa 500—750° nach der Strömungsmethode ermittelt. Die Ausgangspräparate wurden durch Einw. von NH_3 bzw. $\text{NH}_3 + \text{CO}$ auf die Carbonate dargestellt. Die gefundenen Werte lassen sich durch folgende empir. Gleichungen wiedergeben:

$$\text{für Ca: } \log K = -12\,580/T + 1,75 \log T + 4,2;$$

$$\text{für Sr: } \log K = -13\,720/T + 1,75 \log T + 4,2;$$

$$\text{für Ba: } \log K = -14\,850/T + 1,75 \log T + 4,2.$$

Die Übereinstimmung mit den nach der NERNST'Schen Näherungsformel errechneten Werten ist qualitativ u. auch annähernd quantitativ gut. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 240—47. April 1932.) HEIMANN.

Harry B. Weiser und W. O. Milligan, *Die Umwandlung von blauem in rotes Kobaltdihydroxyd*. Beim Füllen von Co-Salzlsgg. mit überschüssigem NaOH entsteht ein tiefblauer gelatinöser Nd., der nach kurzer Zeit über ein grünes Prod. in das stabile rote $\text{Co}(\text{OH})_2$ übergeht. Der blaue Nd. kann durch Überschuß von CoCl_2 kurze Zeit, durch Zusatz von Mannitol oder anderen Zuckern mehrere Wochen stabilisiert werden. Die Zucker werden selbst bei niedrigen Konz. stark adsorbiert, Lactose stärker als Maltose, Glucose u. Raffinose. — Die grüne u. die blaue Form (α -Form) zeigen ein ähnliches Röntgendiagramm, das sich von dem der roten β -Form unterscheidet (vgl. dagegen HÜTTIG u. KASSLER, C. 1930. II. 1353); beide Formen sind krystallin. — Die Umwandlung der blauen in die rote Form erfolgt wahrscheinlich so, daß sich die kleinen Krystalle der blauen Form in überschüssigem Alkali lösen, u. daß nun die weniger l. rote Form wieder ausfällt. Die adsorbierten Zucker umgeben die Teilchen der blauen Form mit einer Schutzschicht, die die Umwandlung verhindert. Überschuß von CoCl_2 wirkt z. T. in der gleichen Weise, z. T. wird ein bas. Salz gebildet. Die grünblauen, grünen, roten u. lavendelfarbenen Ndd., die sich beim Altern in Ggw. von überschüssigem CoCl_2 bilden, zeigen untereinander ähnliche Röntgendiagramme. Der lavendelfarbene Nd. besteht nach der Analyse aus $\text{CoCl}_2 \cdot 3 \text{CoO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, während die anderen Prodd. Mischungen von α - u. β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ u. dem bas. Salz sind. (Journ. physical Chem. 36. 722—34. Febr. 1932. Houston, Texas, Rice Inst.) LORENZ.

Maurice Billy und Irène Sangalli, *Eine neue Untersuchungsmethode für hydratisierte Peroxyde*. Um die Zus. des Ti-Peroxyds zu bestimmen, wird eine saure Lsg. von $TiCl_3$ mit einer bekannten Menge H_2O_2 behandelt; durch Neutralisieren mit $BaCO_3$ wird das Peroxyd quantitativ aus der Lsg. entfernt; das in der Lsg. zurückgebliebene H_2O_2 wird bestimmt. Die vom Ti absorbierte Menge H_2O_2 wächst mit steigendem H_2O_2 -Zusatz; bis zu Ti_2O_5 wird H_2O_2 vollkommen aus der Lsg. entfernt; überschüssiges H_2O_2 verteilt sich zwischen Peroxyd u. Lsg. Die Grenze der O_2 -Aufnahme, die etwas mit Temp. u. Konz. variiert, liegt bei TiO_2 . Vff. schließen auf die Bldg. der Verbb. Ti_2O_5 u. $Ti_3O_5 \cdot 3H_2O$. — Verss. an Ce, Mo u. Cu zeigen, daß die Methode auch in diesen Fällen die Zus. des Peroxyds zu bestimmen gestattet. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1126—28. 29/3. 1932.) LORENZ.

—, *Die Nomenklatur der Vanadinverbindungen*. Vorschläge. (Vancoram Rev. 2. 127—30. 1931.) EDENS.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Ein eigenartiges Vorkommen von Amethyst im Staate Bahia, Brasilien*. Im Staate Bahia kommt in den Höhlungen eines weißen Sandsteins Amethyst in schönen, abbauwürdigen Stufen vor. Der Amethyst zeigt die eigenartige, im polarisierten Licht sichtbare Verwachsung von Rechts- u. Linksquarz. In der Grube „Paraguay“ zeigt der Amethyst die regelmäßige Verwachsung von Rechts- u. Linksquarz, während solcher aus der nahen Mine „Barrocas“ gleichzeitige Zwillingbildg. nach dem Brasilianer u. Dauphinéer Gesetz aufweist. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1932. 97—107. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Kurt Obenauer, *Zur Tracht und Paragenese des Bleiglanzes*. Der verbreitetste Typ des Bleiglanzes ist der würflige, welcher vorwiegend mit Quarz vorkommt, während der oktaedr. Typ vorwiegend mit Fahlerz, Zinkblende, Markasit u. Calcit zusammen vorkommt. Der seltenste Typ ist der kuboooktaedr. Typ, welcher sich in seinen Begleitmineralien an den kub. Typ anlehnt. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 65. 87—118. 21/4. 1932.) ENSZLIN.

James H. C. Martens, *Abgerollter Collophan*. In den Küstensanden von Süd-Carolina, Georgia u. Florida wurden reichlich gerundete Collophankörner gefunden. Diese stammen aus P_2O_5 -haltigem Mergel miocänen Alters. (Amer. Mineralogist 17. 153—55. April 1932.) ENSZLIN.

Waldemar T. Schaller, *Ptilolit von Utah*. Als Hohlräumfüllung in Basalten wurden radialstrahlige, rosafarbene Nadeln von Ptilolit eingebettet in Calcit gefunden, welche kristallograph. vermessen wurden. Ihre Lichtbrechung beträgt $\alpha = 1,473$, $\beta = 1,475$ u. $\gamma = 1,478$. Nach der Analyse ist die Summenformel $10 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (Ca, K_2, Na_2)O \cdot 7 H_2O$. (Amer. Mineralogist 17. 125—27. April 1932.) ENSZLIN.

Waldemar T. Schaller, *Die Mordenit-Ptilolit-Gruppe; Clinoptilolit, eine neue Art*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Mordenitgruppe hat die Zus. $9 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot RO \cdot 6 H_2O$, die Ptilolite die Zus. $10 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot RO \cdot 7 H_2O$. Der von PIRSON beschriebene aus Wyoming stammende kristallisierte Mordenit der Zus. $10 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot RO \cdot 7 H_2O$ ist eine monokline Abart des rhomb. Ptilolits, für den der Name *Clinoptilolit* vorgeschlagen wird. Derselbe ist opt. negativ mit einem Auslöschungswinkel von etwa 34° . Lichtbrechung $\alpha = 1,476$ u. $\gamma = 1,479$. (Amer. Mineralogist 17. 128—34. April 1932.) ENSZ.

R. Koechlin, *Über Pyrolusit und Polianit. Geschichtlicher Rückblick und Klärungsversuch*. Der Pyrolusit hat eine eigene Kristallform, welche bereits von HADINGER beschrieben wurde. Seine Zus. ist wahrscheinlich $MnO_2 + aq$ mit ungefähr 1—3% H_2O . Jede rhomb. Form von MnO_2 , besonders die sogen. Para- oder Pseudomorphosen nach Polianit gehören zum Pyrolusit, da der Polianit tetragonal kristallisiert. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1932. 108—20. Wien.) ENSZLIN.

H. Jung, *Über Türkis*. Ein Türkis aus Nordamerika hatte ziemlich genau die Zus. $(Cu, Fe) 0,3 (Al_2Fe_2)O_3 \cdot 2 P_2O_5 \cdot 9 H_2O$. Seine D^{20} betrug nach der Schwebemethode 2,719, in CLERICI- u. THOULET-Lsg. wurden höhere Werte erhalten (Austauschrkk.!). Die Bestandteile des Türkises wurden aus Feldspäten (Al_2O_3), Apatit (P_2O_5) u. Kupfererzen geliefert. (Chemie d. Erde 7. 77—94. 1932. Jena.) ENSZLIN.

Anna Maria Schäfer, *Über Turmalin (Formen und Accessorien)*. Am Turmalin konnten 100 Formen als sicher festgestellt werden, während 29 Formen der Bestätigung bedürfen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 65. 129—72. 21/4. 1932. Heidelberg.) ENSZLIN.

Marcellus H. Stow, *Authigener Turmalin in dem Oriskany Sandstein*. Auf abgerundeten Turmalinkörnern in einem Sandstein konnte sekundäres Anwachsen hellerer Turmalinsubstanz beobachtet werden. (Amer. Mineralogist 17. 150—52. April 1932.) ENSZLIN.

Gottfried Großer, *Die Verfahren zur Berechnung und graphischen Darstellung der chemischen Gesteinsverwitterung. I. Mitteilung über den Basalt des Wacheberges bei Taubenheim an der Spree [Oberlausitz]*. Nach Ansicht des Vf. ist die Methode von NIGGLI zur Auswertung der chem. Gesteinsverwitterung die einfachste u. sicherste. Mkr. Auswertungen sind infolge der Schwierigkeiten bei der Best. der Verwitterungsprodd. nicht einwandfrei. Unter den quantitativen Methoden ist die von STRENG den anderen vorzuziehen. (Chemie d. Erde 7. 130—76. 1932. Dresden.) ENSZLIN.

Victor T. Allen, *Bleiglanz verdrängt Pennsylvania-Wurzelfasern*. Die Wurzelfasern sind unter Erhaltung der Zellstruktur der Wurzeln durch Bleiglanz verdrängt worden. Der Bleiglanz ist von Pyrit mit etwas Kalk u. von einer Schicht Pyrit-Markasit umgeben. (Amer. Mineralogist 17. 156—57. April 1932.) ENSZLIN.

Herbert Reh, *Beitrag zur Kenntnis der erzgebirgischen Erzlager*. Die erzgebirg. Erzlager verdanken — wie aus Anschliffen, Dünnschliffunters. u. an Handstücken festzustellen ist — ihre jetzige Form u. Zus. der Kontaktmetamorphose durch granit. Magmen u. stellenweise auch tekton. Bewegungen. Sie sind perimagnet. — untergeordnet auch apomagnet. — Bldgg. u. Umblggg. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 65. 1—86. 21/4. 1932.) ENSZLIN.

Friedrich Ahlfeld, *Über die Verteilung des Wolframs in der bolivianischen Metallprovinz*. W u. Sn kommen in den bolivian. Lagern weitgehend zusammen als Prodd. von Restlsgg. eines pazif. Magmas vor u. treten in den Randzonen, inneren u. äußeren Kontakthöfen von biotitführenden Granodioriten u. Quarzporphyren auf. W- u. Sn-Lager treten hier immer örtlich getrennt auf, was auf größere Gleichmäßigkeit der Durchtränkung der Dachschiechten mit Restlsgg. u. Gasen zurückzuführen ist, als im Erzgebirge u. Cornwall u. a. O. Die W-Erze gehören alle dem intrusiven Cyclus an, gehen auch noch bis zum intrusiv-extrusiven Übergang. Zwei Gruppen sind zu unterscheiden: die perimagnet. u. die apomagnet. Gruppe. Über die Bildungstemp. lassen sich nur Vermutungen anstellen. Die Wolframite unterscheiden sich je nach dem MnO-Geh. durch ihre Tracht. (Chemie d. Erde 7. 121—29. 1932. Marburg.) ENSZLIN.

E. Blanck, A. Seifert und F. Giesecke, *Über eigenartig gefärbte Ausblühungen und Inkrustationen im Elbsandsteingebirge*. Mehrere Fundpunkte von rosarot gefärbten Inkrustationen auf Sandsteinen werden beschrieben. Teilweise sind diese von dem Sandstein durch Bleichungszonen getrennt. Die chem. Unters. ergab, daß die Inkrustationen in ihrem wasserlöslichen Anteil aus K- bzw. NH_4 -Alaun mit Gips, etwas Nitrat bzw. Chlorid bestehen, während der Hauptteil aus einem Al-, Fe-, Mn-Phosphatgemisch mit etwas Silicat u. geringen Mengen MgO u. Na_2O zusammengesetzt ist, welches auch die rosaviolette Färbung bedingt. Ausblühungen eines bläulichen Materials bestanden vorwiegend aus Sulfaten (39—40% SO_2), neben wenig wasserlöslichem Silicat. Bemerkenswert ist ihr Geh. von 3,4—7,8 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ u. 5,0—11,1% N_2O_5 . (Chemie d. Erde 7. 35—50. 1932. Göttingen u. Dresden.) ENSZLIN.

J. Broder, *Diabase von Niedzwiedzia Góra bei Krzeszowice und die sie begleitenden Gebilde*. Die Diabase von obigem Fundpunkt sind chem. nicht zu unterscheiden, aber in ihrem Mineralbestand gut differenziert. Bei dem Diabas treten zwei Arten der Verwitterung auf. Die eine beginnt mit der Zers. der Feldspäte, während bei der anderen zuerst die fem. Bestandteile angegriffen werden. Besprechung der Kontaktgebiete. In den Klüften des Diabases tritt ein Mineral der Xylotilgruppe auf. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres 1931. Serie A. 546—69. Krakau.) ENSZLIN.

Erwin Deger, *Zur Kenntnis mittelamerikanischer Vulkanaschen*. Angabe u. Besprechung von Analysen von 4 Aschen des Vulkan Izalco von verschiedenen, kurz hintereinander erfolgten Ausbrüchen. (Chemie d. Erde 7. 51—55. 1932. Guatemala, Agrikulturchem. Inst.) ENSZLIN.

E. O. Hulburt, *Die Temperatur der unteren Atmosphäre der Erde*. Aus den bekannten Mengen der verschiedenen Gase der Atmosphäre vom Meeresspiegel an bis zu einer Höhe von 20 km, aus den gemessenen Lichtabsorptionskoeff. der Gase u. aus der Albedo der Erdoberfläche wird die Temp. der im Strahlungsgleichgewicht befindlichen Atmosphäre berechnet, wobei angenommen wird, daß das Sonnenlicht die einzige Energiequelle ist. Übereinstimmung mit der Erfahrung ist nur zu erzielen,

wenn Luftströmungen berücksichtigt werden, die zu einem Konvektionsgleichgewicht führen. — Die Kohlendioxydtheorie der Eiszeit ist nach den Berechnungen des Vf. eine mögliche Theorie. (Physical Rev. [2] 38. 1876—90. 15/11. 1931. Naval Res. Lab.)

SKALIKS.

G. R. Wait und O. W. Torreson, *Der Anteil der Ionisation der Atmosphäre.* Die von den Vf. benutzte Apparatur gestattete es, gleichzeitig den Geh. von großen u. kleinen Ionen in dem gleichen Meßvolumen Luft zu bestimmen. Die Werte für den Anteil der Ionisation der Atmosphäre für 3 Versuchsreihen wurden an 3 aufeinanderfolgenden Tagen in freier Atmosphäre erhalten. An allen 3 Tagen liegt der Maximalwert annähernd zur gleichen Zeit. Dieses Maximum hat ungefähr den 3-fachen Betrag des durchschnittlichen Anteilwertes. Zwischen der Veränderung des atmosphär. Druckes u. des Ionengeh. wird keine Beziehung gefunden. (Nature 129. 401—02. März 1932. Washington, Carnegie Inst.)

G. SCHMIDT.

Herdman Fitzgerald Cleland, *Geology, physical and historical; pt. 2, Historical.* New York: Amer. B'k. 1932. (330 S.) 8°. \$ 2.40.

D. Organische Chemie.

Otto Schmidt, *Über den Ort der Sprengung von C-C-Bindungen in Kettenmolekülen.*

4. Mitt. über Reaktionsmechanismus. (3. Mitt. vgl. C. 1931. I. 2308.) Vf. untersucht die Frage, warum beim Crackprozeß die Spaltung der Ketten oft an bestimmten Stellen erfolgt. Untersucht werden 1. die *n. u.* die *Cycloparaffine*, 2. die *Zucker*, 3. die *Polyalkohole*. Es wird die übliche Annahme, daß bei der Crackung der Paraffinketten die Sprengung der C—C-Bindung der Primärprozeß ist, diskutiert. Dabei zeigt sich, daß hier, wo die C-Atome durch gleiche Kräfte zusammengehalten werden, die Ausbeuten an den einzelnen Spaltprod. nicht mit den nach dem BOLTZMANNschen Verteilungsprinzip berechneten übereinstimmen (*Pentan* spaltet in 2,3-Stellung zu 80 statt 50%). Ferner ergibt sich, daß nach diesem Schema $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1} + C_{n-2}H_{2n-2+1}$ überhaupt kein Crackeffekt zu erwarten ist, da sich diese Radikale nach den Arbeiten PANETHs stets zu KW-stoffen von doppelter Mol.-Größe vereinigen. — Bei der Crackung von *n. u. cycl. Paraffinen* findet Vf. in vielen Fällen zuerst eine Spaltung von C—H-Bindungen unter Bldg. von Wasserstoff (Primärprozeß), die meist an den beiden letzten Gruppen der Kette erfolgt. Hierdurch bilden sich Doppelbindungen, die einen orientierenden Einfluß auf die Spaltung ausüben. Es werden durch die Doppelbindung die benachbarten C—C-Bindungen verstärkt u. die zunächst darauffolgenden geschwächt; es ist wahrscheinlich, daß sich dieser Wechsel mit abnehmender Intensität durch das ganze Mol. fortsetzt (*Doppelbindungsregel*). Beispiele: *Dipenten*, $C_{10}H_{16} \rightarrow$ Isopren C_5H_8 ; *1-Butylen* $C_4H_8 \rightarrow$ Butadien $C_4H_6 + H_2$; *Hexamethylen* $C_6H_{12} \rightarrow$ Tetrahydrobenzol $C_6H_{10} + H_2$, *Tetrahydrobenzol* $C_6H_{10} \rightarrow$ Butadien $C_4H_6 +$ Äthylen C_2H_4 ; *2-Penten* $C_5H_{10} \rightarrow$ Butadien $C_4H_6 +$ Methan. — Auch in der Klasse der *Hexaphenyläthane* stimmen die Folgerungen aus der *Doppelbindungsregel* mit den Erfahrungen überein. — 2. Die biol. Spaltung der einfachen *Zucker* (Glucose \rightarrow Milchsäure oder \rightarrow Methylglyoxal) sowie die Alkalisplaltung von *Pentosen* in 3,4-Stellung ist so zu erklären, daß in wss. Lsg. ein gewisser Anteil in der Aldehyd- bzw. Ketonform (Oxycyclodototropie von JACOBSON) vorliegt, von der wiederum ein Bruchteil sich enolisiert. Die so entstehende Doppelbindung in 1,2 schwächt die Bindung in 3,4, so daß bei einem Angriff hier die Spaltung einsetzt. — 3. (Vers. von O. Grobkinsky.) Bei den *Polyalkoholen*, die sich im Gegensatz zu den *Zuckern* erst bei etwa 200° in Ggw. eines Katalysators spalten lassen, wird angenommen, daß die Rk. mit einer Dehydrierung der in 1- oder 2-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe beginnt unter intermediärer Bldg. einer Aldose oder Ketose, die dann wie oben enolisiert u. gemäß der Spaltungsregel zum Bruch in 3,4 befähigt wird. Untersucht wurden: *Erythrit*, *1-Methylerythrit* \rightarrow 1,2 Propylenglykol; *Xylit* \rightarrow Isopropylalkohol + A.; *Sorbit*, *Mannit*, *Dulcit*, *1-Methylpentit*, *1,4-Dimethylerythrit* \rightarrow 1,2-Propylenglykol bzw. Isopropylalkohol. Die Spaltung in 3,4 liefert in allen Fällen die Hauptmenge (Dreierketten); Alkohole anderer Kettenlänge bilden sich nur in untergeordnetem Maße. Es wurden noch untersucht: Äthylenglykol, Glycerin, 1-Methylglycerin. Tabellen im Original. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 159. 337—56. April 1932.) DZIENGEL.

R. Oda, *Über die pyrogenetische Zersetzung von hoch ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoffhochdruck.* Inhaltlich ident. mit Teil 3 der C. 1932. I. 485

referierten Arbeit. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 386B—88B. Okt. 1931.) SCHÖNFELD.

Carlo Padovani, *Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methanzersehung beeinflussen.* (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 255—59. März 1932. — C. 1931. I. 1742.) J. SCHMIDT.

W. E. Mac Gillivray, *Die Darstellung von reinem Äthan, Methan und Wasserstoff und die Analyse ihrer Mischungen.* Mischungen von Methan u. Äthan lassen sich nach der Explosionsmethode analysieren, wofür ein genaues Verf. angegeben wird. Bei Ggw. von Wasserstoff ist diese Methode nicht brauchbar; diesfalls muß zuerst der Wasserstoff mit Palladiumschwarz verbrannt werden. Vf. beschreibt die Darst. von reinem Methan u. Äthan — ersteres aus Erdgas dargestellt, letzteres aus Äthyl-MgJ — (Apparaturen s. im Original); am besten erfolgt sie nach der Methode der fraktionierten Dest. der verflüssigten Gase. Reiner Wasserstoff wurde dargestellt, indem das käufliche Gas bei 10 at Druck über erhitztes Kupfer u. dann über Silicagel geleitet wurde, das mit fl. Luft gekühlt wurde. Höherer Druck lieferte nur ein unreineres Prod. (Journ. chem. Soc., London 1932. 941—52. März. Brunner Mond u. Co., Northwich. Research Dept.) BERG.

John Charles Smith, *Höhere aliphatische Verbindungen. 2. Mitt. Die Systeme Hexadecyljodid-Octadecyljodid und Hexadecan-Octadecan.* (1. vgl. C. 1931. II. 547.) Die verschiedenen bisherigen Werte für den E. des Cetyljodids ($C_{16}H_{31}J$) sind bedingt durch eine auf geringe Verunreinigungen zurückzuführende Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit, ein Effekt, der vielleicht mit der Fähigkeit zur Bldg. einer polymorphen Modifikation zusammenhängt, die nach PHILLIPS u. MUMFORD (C. 1931. II. 1529) zwar nicht aus der Abkühlungskurve des Cetyljodids abgelesen werden kann, sich aber aus dem vom Vf. aufgenommenen Diagramm des binären Systems mit Octadecyljodid ergibt. Aus diesem Diagramm folgt die Existenz einer äquimol. Verb. beider Jodide, wie sie von Alkylhalogeniden noch nicht, wohl aber von anderen aliph. Verb. mit reaktiven Endgruppen bekannt ist (Fettsäuren, deren Methyl ester, Methylketone). — Das System Hexadecan-Octadecan zeigt das Vorliegen fester Lsgg. an; das Diagramm deutet weiter auf Polymorphieerscheinungen an beiden KW-stoffen hin. Die metastabile Form des Hexadecans, die PHILLIPS u. MUMFORD (l. c.) nicht gefunden haben, wird durch 5% Octadecan stabilisiert, ähnlich wie das in der 1. Mitt. für Palmitinsäure- u. Stearinsäureäthylester gezeigt worden ist. — Für Cetyljodid wird der F. 23,33° (aus Aceton), für Octadecyljodid 32,94 (aus Aceton), für Hexadecan 18,12 (aus Propylalkohol-Methanol, dann Aceton-Bzl.), für seine metastabile Form 16,2, für Octadecan 27,90 (aus denselben Lösungsm.), für seine metastabile Form 27,3 angegeben. (Journ. chem. Soc., London 1932. 737—41. März. Oxford, Univ., The DYSON PERRINS Lab.) BERGM.

Arnold Weißberger und Rudolf Sägewald, *Über die Konstitution des Tetranitromethans.* 11. Mitt. über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen. (10. vgl. C. 1932. I. 1094.) Tetranitromethan (= T.) wird in der Literatur meist als $C(NO_2)_4$ (I) formuliert, doch sind verschiedentlich andere Formeln, wie $(O_2N)_3C \cdot O \cdot NO$ (II) oder Formeln mit Ringen oder Nitrongruppen erörtert worden. Gegen andere Formulierungen als I spricht die Angabe von WILLIAMS (C. 1928. II. 1060), daß T. kein Dipolmoment hat. Alle anderen Formeln lassen das Auftreten eines Moments erwarten; eine Kompensation der Momente der verschiedenen Gruppen könnte bei II zutreffen, wenn das Moment von ON·O — mit dem von O_2N — innerhalb der Vers.-Grenzen ident. wäre. Um dies zu prüfen, wurden die Momente von Nitromethan (gefunden $3,13 \times 10^{-18}$ e. s. E.) u. Amylnitrit ($2,27 \times 10^{-18}$ e. s. E.) in Bzl. gemessen. Da man aus dem Moment des Amylnitrits ohne weiteres das des Methylnitrits ableiten kann, läßt sich das Moment einer Verb. II zu ca. $0,8 \times 10^{-18}$ berechnen. Das Moment von T. wurde in CCl_4 gemessen u. betrug $0,19 \times 10^{-18}$. Darnach liegt T. in indifferenten Lösungsm. u. wahrscheinlich auch im Krystallzustand als I vor. In Bzl., mit dem es eine gelbe Mol.-Verb. bildet, beträgt das Moment $0,48 \times 10^{-18}$. — Den Momentberechnungen werden jetzt für Bzl. die Werte D_{25}^{25} 0,8735, n_D^{25} 1,4981 u. $DK_{25} = 2,2724$ zugrunde gelegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 701—04. 4/5. 1932. Leipzig, Univ.) OG.

Kurt Peters und Ludwig Neumann, *Über die photochemische Acetylenchlorierung.* Nach einer Übersicht über die Literatur berichten Vf. über Vers., das aus Methan oder Koks ofengas nach F. FISCHER gewonnene Acetylen in techn. brauchbarer Weise zu chlorieren, wobei beachtet werden mußte, daß bei der stark exothermen, sich autokatalyt. steigenden Rk. nicht die Temp. des explosiven Acetylenzerfalls erreicht wird. Bei vermindertem Druck u. Einleitung der Rk. durch Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe wurde zuerst eine kurze Druckzunahme, dann eine schnelle, allmählich langsamer

werdende Druckabnahme beobachtet. Aus einem Acetylen-Chlorgemisch 1 : 2 wurde ein Kondensat gewonnen, das nach seinem spezif. Gewicht ein Gemisch von 83% Acetylen-tetrachlorid u. 17% Acetylendichlorid war (Apparat s. im Original). Trotz ausreichender Chlormenge war also die Rk. nicht vollständig, offenbar wegen der zu geringen Additions geschwindigkeit des Acetylendichlorids. Bei einem Acetylen-Chlorgemisch 1 : 1 bestand das Kondensat zu 65% aus Acetylentetrachlorid u. zu 35% aus Acetylendichlorid. Es wird weiter über den Einfluß der Belichtungsdauer u. des Druckes berichtet, sowie über Verss. mit Stickstoff als Verdünnungsmittel. Dabei wurde beobachtet, daß ein Sauerstoffgeh. des Stickstoffs (4,8%) die Chlorierung des Acetylens wie die Chlorknallgask. praktisch verhindert, so daß nur reinster Stickstoff als Verdünnungsmittel zur Mäßigung der Rk. in Frage kommt, was natürlich viel umständlicher ist als das Arbeiten unter vermindertem Druck. Wie nach den Angaben von RÖMER (LIEBIGS Ann. **233** [1886]. 172) zu erwarten, liefert ein Acetylen-Wasserstoffgemisch 1 : 1 prakt. keinen Chlorwasserstoff; soweit Umsetzung eintritt, bilden sich nur Acetylenchloride, so daß auch das Koksofengas nach dem Durchgang einer elektr. Ladung direkt zur Chlorierung verwendet werden kann, wenn man nur — was bei den Verss. der Vff. noch nicht der Fall war — der Verdünnung entsprechend die Gase länger im belichteten Rk.-Raum läßt. — Das Acetylen-Chlorgemisch verhält sich kinet. weitgehend wie Chlorknallgas, bei dem auch die anfängliche stoßweise Ausdehnung (DRAPER-Effekt) beobachtet worden ist. Die bei den beiden Chlorierungsstufen freiwerdende Energie reicht nicht dazu aus, um bei den verminderten Drucken die beiden explosiven Rkk.: $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$ u. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ in Gang zu bringen. (Angew. Chem. **45**. 261—66. 2/4. 1932. Mühlheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) BERG.

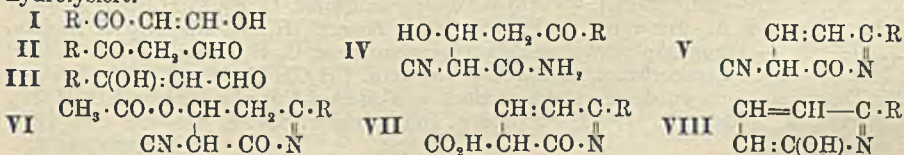
A. H. Blatt und Julius F. Stone jr., *Die reduzierende Wirkung des Grignardreagens und die Synthese von tertiären aliphatischen Carbinolen*. CONANT u. BLATT (C. 1929. II. 3081) haben nachgewiesen, daß aliph. Aldehyde u. namentlich Ketone durch gewisse R·MgX-Derivv. zu Alkoholen reduziert werden. Vff. versuchten, Beziehungen zwischen der Natur der Radikale R, R' u. R'' in den beteiligten Rk.-Komponenten R·MgX u. R'·COR'' aufzufinden; es ließen sich aber keine exakten Beziehungen nachweisen, weil der Rk.-Verlauf zu kompliziert ist. — Setzt man das Keton zu überschüssigem R·MgX, das kein freies Mg enthält, so erhält man aus *Dipropylketon* mit Propyl-MgBr (I) 54% *Tripropylcarbinol* u. 24% *Dipropylcarbinol*, mit Isopropyl-MgBr (II) 44% *Dipropylisopropylcarbinol* u. 5% *Dipropylcarbinol*, 15% des Ketons werden enolisiert. Aus *Propylisopropylketon* erhält man mit I 63% *Dipropylisopropylcarbinol* u. 17% *Propylisopropylcarbinol*, mit II 17% *Propylidiisopropylcarbinol* u. 49% *Propylisopropylcarbinol*; ferner aus *Diisopropylketon* mit I 43% *Propylidiisopropylketon* u. 34% *Diisopropylcarbinol*, mit II kein *Triisopropylcarbinol* u. 80% *Diisopropylcarbinol*. Die Darst. von tert. aliph. Carbinolen, die nebeneinander gerade u. in α -Stellung verzweigte Ketten enthalten, wird demnach am besten durch Umsetzung verzweigter Ketone mit prim. unverzweigten R·MgX-Verbb. bewirkt. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 1495—99. April 1932. Buffalo, N. Y., Univ.) OSTERTAG.

G. P. Gibson, *Über Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Glycerinderivaten*. 3. Mitt. *Die Chlorhydrine*. (Forts. von C. 1932. I. 2008.) Vf. berichtet über die Rk. von Glycerin u. Salzsäure bei 130°, aber ohne Ggw. von Essigsäure. Nach 10-std. Durchleiten von Chlorwasserstoffgas, das relativ langsam absorbiert wurde, hatte sich aus Glycerin im wesentlichen Monochlorhydrin gebildet. Bei längerer Einw. stieg die Menge an Dichlorhydrin. Zur Vermeidung nachträglicher Zers. des Monochlorhydrins erfolgte die Aufarbeitung durch Fraktionierung bei 1 mm Druck. Offenbar bildet Monochlorhydrin bei erhöhter Temp. Diglycerinchlorhydrin u. HCl. Es wird weiter die Mischbarkeit u. der F. des Systems Dichlorhydrin-W. behandelt, u. da Zusatz von Salzsäure die Mischbarkeit bis zur Erreichung einer homogenen Phase erhöht, ebenso die Mischbarkeit des Systems Dichlorhydrin-W.-HCl, ferner die des Systems Dichlorhydrin-W.-Essigsäure. Vf. behandelt weiter die Mischbarkeitskurve für Destillate, die bei der Verflüchtigung von Dichlorhydrin mit Wasserdampf erhalten wurden; es zeigt sich, daß Dichlorhydrin gebildet u. gleichzeitig verflüchtigt werden kann, wenn man wss. Salzsäure mit geeignetem Geh. an HCl u. Dichlorhydrin durch Glycerin u. Essigsäure bei 160° leitet. — *Dichlorhydrinacetat*, $C_5H_8O_2Cl_2$, Fl. von scharfem Geruch, die sich in Acetylchlorid u. Epichlorhydrin beim Stehen zers. Kp_{40} 108—110°; $d_{25}^{25} = 1,267$; $n_D^{25} = 1,4513$. — Es wird weiter beschrieben: *Diglycerindichlorhydrintriacetat*, Kp_{-3} 159—160°, $d_{25}^{25} = 1,247$, $n_D^{25} = 1,4591$. — *Diglycerinmonochlorhydrintriacetat*, Kp_{-3} 179—181°, $d_{25}^{25} = 1,210$, $n_D^{25} = 1,4507$. — *Diglycerintetraacetat*, Kp_{-3} 194—197°;

$d^{25}_4 = 1,174$; $n_D^{25} = 1,4416$. Alle wurden aus den hochsd. Rückständen der Darst. der Chlorhydrine gewonnen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 970—75. 1931. Cheshire, Port Sunlight Research Lab.)
BERGMANN.

Frank A. Lee und E. V. Lynn, *Reaktion von Nitrosylchlorid mit Alkoholen und Aldehyden*. (Vgl. C. 1927. II. 680.) Zur Darst. von *Äthylnitrit* wurde NOCl in absol. A. eingeleitet bis zur Rotbraunfärbung. In gleicher Weise wurde *Isopropyl-, n-Butyl- u. tert. Butylnitrit* dargestellt. Bei Herst. der Nitrite aus tert. Alkoholen ist die Ggw. von Pyridin (gleiche Mengen Pyridin u. Alkohol) notwendig, ebenso bei höher molekularen Alkoholen. — *Nitrit des Methyläthylcarbinols*; schwach riechendes Öl; $Kp_{10} 24^\circ$. — *Nitrit des Triäthylcarbinols*, $Kp_{10} 36^\circ$. — *Nitrit des Diäthylpropylcarbinols*, $Kp_{10} 48^\circ$. — *Nitrosothymol*, erhalten durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Thymol in CCl_4 bei Zimmertemp.; F. 163° . — In gleicher Weise wurde *Nitrosoantipyrin* hergestellt. — *Glycerin* ergab kein Nitrit, es bildete sich Acrolein. — Die Behandlung von *Benzaldehyd* mit Nitrosylchlorid in N_2 oder CO_2 -Atmosphäre bis zur Sättigung u. nachträgliche Belichtung ergab *Benzoylchlorid u. Benzoesäure*. Letztere liefert jedoch unter gleichen Rk.-Bedingungen kein $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. Ähnlich scheint sich CH_3CHO zu verhalten, jedoch konnte kein Acetylchlorid isoliert werden. — Benzylalkohol, Glykol, Menthol, Trimethylenchlorhydrin u. Chloreton ergaben keine Nitrite. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 125—28. Febr. 1932. Pittsburgh, Pa., Duquesne Univ.)
SCHÖNFELD.

Chittaranjan Barat, *Reaktionsfähigkeit konjugierter Systeme. V. Kondensation von Oxymethylenketonen mit Cyanacetamid*. (IV. vgl. C. 1932. I. 526.) In dieser Arbeit handelt es sich um konjugierte Systeme vom Typus $\text{HO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CR}:\text{O}$. Für die *Oxymethylenketone* sind theoret. die Strukturformeln I, II u. III denkbar. v. AUWERS u. OTTENS (C. 1926. I. 663) haben bewiesen, daß Oxymethylenacetophenon mit Semicarbazid in der Form I mit der Oxymethylen-Gruppe reagiert. Vf. hat diesen Befund bestätigt, auch an einigen ähnlichen Oxymethylenketonen; nur konnte er in keinem Falle 2 isomere Pyrazolcarbonamide isolieren. Die Formen II u. III können somit ausgeschlossen werden. — Die Kondensation dieser Ketone mit *Cyanacetamid* führt — offenbar über die Additionsprodd. IV — zu den Pyridonen V, u. zwar nicht nur mit Piperidin, sondern auch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Die bisherige Annahme, daß freie Oxymethylenketone wegen ihrer sauren Eig. der MICHAELSEN Rk. nicht unterworfen werden können, ist demnach unrichtig. — Die Acetyl-deriv. derselben Ketone kondensieren sich mit Cyanacetamid zu den Verbb. VI, unterscheiden sich also hierin vom Acetyl-deriv. des Oxymethylen-cyclohexanons, dessen Acetoxygruppe im Verlauf der gleichen Rk. abgespalten wird (vgl. SEN, Journ. chem. Soc., London 107 [1915]. 1347). Durch Verseifung der Verbb. VI entstehen allerdings gleich die Verbb. V. — Auch die Amide der Oxymethylenketone kondensieren sich mit Cyanacetamid zu V. Da in diesem Falle die Ketoenolphase (I) festgelegt ist, kann bzgl. des Rk.-Verlaufs kein Zweifel aufkommen. — Die saure Hydrolyse von V führt je nach den Bedingungen zu den Säuren VII oder gleich zu den Oxypyridinen VIII. Die Säuren VII sind hier auffallend beständig, offenbar weil das benachbarte C-Atom 4 nicht substituiert ist. — Die Ketone liefern mit Semicarbazid in wss.-alkoh. Lsg. in der Kälte die acycl., in der Wärme die cycl. Semicarbazone (Pyrazolcarbonamide), dagegen nach WALLACHS Verf. in Eg. neben den cycl. Semicarbazonen 5—10% Disemicarbazone. Die acycl. u. cycl. Semicarbazone werden durch sd. 25%ig. H_2SO_4 zu den betreffenden Pyrazolen hydrolysiert.



Versuche. Darst. von V: 1. Je 1 Mol. Keton u. Cyanacetamid in wss. A. unter Eiskühlung mit Piperidin versetzen, nach 3 Tagen verdünnen u. ansäuern; etwas symm. Triacylbenzol (gebildet durch Polymerisation des Ketons) mit A. entfernen. 2. Suspension von Na-Cyanacetamid in A. unter Kühlung mit dem Keton versetzen, nach 2 Tagen CO_2 einleiten. 3. Na-Salz des Ketons in wss. Lsg. mit Cyanacetamid, dann Piperidin versetzen, nach 1—2 Tagen wie üblich; Ausbeute gut, Prod. rein, frei von Triacylbenzol; daher bestes Verf. Die Verbb. V sind I. in Alkalien u.

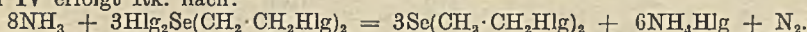
Säuren, sonst swl. außer in Eg. u. Pyridin, geben mit FeCl_3 keine Färbung. — Darst. der Ketonamide durch Schütteln der Ketone mit starkem wss. NH_4OH bis zur Lsg. u. längeres Stehen. Kondensation derselben mit Cyanacetamid durch einfaches Verschmelzen der Komponenten (lebhaftes NH_3 -Entw.) oder nach dem MICHAEL-Verf. Im letzteren Falle entsteht ein kanariengelbes Zwischenprod., welches allmählich NH_3 verliert u. durch sd. HCl (1:1) in V übergeführt wird. — Darst. der acetylierten Ketone aus den trockenen Na-Salzen u. $\text{CH}_3\text{-COCl}$ in absol. Ä. unter Eiskühlung u. Zers. mit Eiswasser. Kondensation mit Cyanacetamid zu VI nach dem MICHAEL-Verf.; nach 2 bis 3 Tagen durch CO_2 isolieren. Verseifung von VI zu V mit sd. 5–10%ig. wss. oder alkoh. KOH . — Darst. von VII aus V oder VI mit sd. 75%ig. H_2SO_4 oder mit rauchender HCl im Rohr bei 120–125°. Darst. von VIII aus V oder VI mit HCl bei 150–160° oder durch Erhitzen von VII über den F. Die Verb. VIII lösen sich in Laugen u. Säuren, dagegen nicht in Carbonaten, u. geben Färbungen mit FeCl_3 . — Die Ketone werden am besten als Cu-Salze aufbewahrt u. vor Gebrauch daraus isoliert. — Mit *Oxymethylenacetophenon*: 3-Cyan-6-phenyl-2-pyridon, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (nach V), aus Pyridin oder Eg. hellgelbe Nadeln, F. 292–293°. — *Symm. Tribenzoylbenzol*, $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 115°. — *Acetoxymethylenacetophenon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus CH_3OH Nadeln, F. 70–72°, leicht verseifbar. — 2-Oxo-3-cyan-4-acetoxy-6-phenyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (nach VI), aus Pyridin oder Eg. gelbe Prismen, F. 235–236°, unverändert l. in k. Alkalien. — 6-Phenyl-2-pyridon-3-carbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$ (nach VIII), aus Eg. Nadeln, F. 300–302° (Zers.). — 6-Phenyl-2-oxypyridin, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}$ (nach VIII), aus W. cremefarbene Schuppen, F. 195–196°. Mit alkoh. FeCl_3 bräunlichrot. — Mit *Oxymethylen-p-methylacetophenon* (dieses vgl. BENARY u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 1643): 3-Cyan-6-p-tolyl-2-pyridon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus Pyridin oder Eg. hellgelbe Nadeln, F. 297–298°. — *Symm. Tri-p-tolylbenzol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3$, aus verd. A. cremefarbene Nadeln, F. 157–158°. — *Acetoxymethylen-p-methylacetophenon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus CH_3OH Nadeln, F. 95–96°. — 2-Oxo-3-cyan-4-acetoxy-6-p-tolyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Eg. gelbe Prismen, F. 258–260°. — *Aminomethylen-p-methylacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus Chlf.-PAc. gelbe Nadeln, F. 103°. — 6-p-Tolyl-2-pyridon-3-carbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, F. 288–290° (Zers.). — 6-p-Tolyl-2-oxypyridin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus 40%ig. A., F. 200°. — Mit *Oxymethylenäthylphenylketon* (aus A. Nadeln, F. 118 bis 120°): 3-Cyan-5-methyl-6-phenyl-2-pyridon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 264–265°. — *Aminomethylenäthylphenylketon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus Chlf.-PAc. gelbe Nadeln, F. 182–183°. — 5-Methyl-6-phenyl-2-pyridon-3-carbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus verd. Eg. Schuppen, F. 295° (Zers.), noch beständiger als obige Säuren. — 5-Methyl-6-phenyl-2-oxypyridin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus verd. CH_3OH Nadeln, F. 200–202°. Mit FeCl_3 rötlichviolett. — Mit *Oxymethylenmethyläthylketon* (dieses vgl. BENARY, l. c.): 3-Cyan-6-äthyl-2-pyridon, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 278–280°. — 6-Äthyl-2-pyridon-3-carbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$, aus W. Nadeln, F. 300–302° (Zers.). — 6-Äthyl-2-oxypyridin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}$, aus W. hellgelbe Nadeln, F. 205–206°. Mit FeCl_3 kirschrot.

Oxymethylenacetophenonsemicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus verd. A. Nadeln, F. 175 bis 176° (Zers.). — *Cycl. Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$, aus verd. A., F. 135–137°. — *Disemicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$. Trennung vom vorigen mit h. A., in dem es unl. ist. Aus W., F. 225° (Zers.). — 3(5)-Phenylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$. Aus der schwefelsauren Lsg. mit NH_4OH . Aus CH_3OH Nadeln, F. 72–74°. — *Oxymethylen-p-methylacetophenonsemicarbazon*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, aus Aceton Nadeln, F. 182–184° (Zers.). — *Cycl. Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus verd. A. Nadeln, F. 145–146°. — *Disemicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_6$, aus W., F. 218–220° (Zers.). — 3(5)-p-Tolylpyrazolsulfat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Aus der sauren Lsg. mit A. Aus verd. A., F. 190°. *Freie Base*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$, aus CH_3OH Nadeln, F. 87–88°. — *Oxymethylenäthylphenylketonsemicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$, aus A., F. 220° (Zers.). — *Cycl. Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus verd. CH_3OH Nadeln, F. 124–125°. — Ein Disemicarbazon wurde hier nicht erhalten. — 4-Methyl-3(5)-phenylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$, aus verd. A. Nadeln, F. 118–120°. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 801–16. Dec. 1931. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

Tor Smedslund, *Untersuchungen über einige Derivate des Diäthylselenids*. Vf. beabsichtigte, durch Umsetzung von bis- $[\beta\text{-Chloräthyl}]\text{-selenid}$ (I) mit Ammoniak oder aliph. Aminen, das Selenazan $\text{Se} < (\text{CH}_2\text{-CH}_2)_2 > \text{NH}$, bzw. seine N-Alkylderivv. darzustellen, analog zu den mit der entsprechenden S-Verb. durchgeführten Synthesen von CLARKE (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 1583) u. DAVIES (Journ. chem. Soc., London 117 [1920]. 297). Die Synthese glückte nicht, da I u. noch mehr das bis- $[\beta\text{-Bromäthyl}]\text{-selenid}$ (II) ein von den entsprechenden S-Verb. abweichendes

Verh. zeigen. Vf. teilt Beobachtungen über die Rkk. von I u. II, sowie von bis-[β -Chloräthyl]-selenidchlorid (III) u. bis-[β -Bromäthyl]-selenid-dibromid (IV) mit. — Durch Umsetzen von III (Darst. nach BELL u. GIBSON, C. 1926. I. 619, mit einigen Vereinfachungen) mit W. bei gewöhnlicher Temp. erhielt Vf. bis-[β -Chloräthyl]-selenoxyd (nach Eindampfen im Vakuum zur Trockne, Extraktion mit Chlf. u. Fällen mit Ä. oder PAe. feinkristallin, F. 88°, im Laufe einiger Wochen Zers. bei gewöhnlicher Temp.) $C_4H_8OCl_2Se$. Läßt man W. längere Zeit auf III einwirken oder kocht man 1 Stde. mit W., so geht die Rk. weiter u. man erhält nach Neutralisieren, Eindampfen zur Trockne (Vakuum), Extraktion mit Ä. bis-[β -Oxyäthyl]-selenoxyd $C_4H_{10}O_2Se$ in kleinen, hygroskop. Krystallen. F. 121° unter Zers. — Aus IV wird durch Umsetzung mit $NaHCO_3$ in wss. Lsg. bis-[β -Bromäthyl]-selenoxyd $C_4H_8OBr_2Se$, F. 60—61°, erhalten. Vf. hat diese beiden Oxyde auch durch direkte Oxydation von I u. II mit Ozon in CCl_4 -Lsg. gewonnen. Durch weitere Hydrolyse entsteht ebenfalls bis-[β -Oxyäthyl]-selenoxyd. — Beim Zufügen konz. HBr zu einer konz. wss. Lsg. von bis-[β -Oxyäthyl]-selenoxyd entsteht bis-[β -Oxyäthyl]-selenididibromid, $C_4H_{10}O_2Br_2Se$, gelbe Nadeln (aus Chlf.-Ä.), F. 94—95° unter Zers. Die Verb. läßt sich auch durch Hydrolyse von IV (Kochen mit W.), Eindampfen auf kleines Volumen, Zusatz von HBr u. Abkühlen darstellen. Analog zu dieser letzten Darst. wird die entsprechende Chlorverb. (bis-[β -Oxyäthyl]-selenididichlorid), $C_4H_{10}O_2Cl_2Se$, Nadeln aus Chlf., F. 85—86°, gewonnen. — Frischbereitete wss. Lsgg. von III u. IV, sowie von bis-[β -Oxyäthyl]-selenididichlorid u. -dibromid machen aus KJ zwei Äquivalente J_2 frei, bei bis-[β -Oxyäthyl]-selenoxyd ist dies erst nach Ansäuern der Fall. — Beim Einleiten von trockenem NH_3 in alkoh. Lsgg. von III oder IV erfolgt Rk. nach:



Diejenigen Verb., die 2 Halogenatome direkt am Se tragen, geben beim Versuch, sie aus Aceton umzukristallisieren, Brom- bzw. Chloraceton. Die β -ständigen Halogenatome geben die Rk. nicht. — Vf. untersucht auch die bei der therm. Zers. seiner Prodd. auftretenden Substanzen. III zerfällt in Äthylendichlorid u. Se, IV in Äthylendibromid u. Se; aus bis-[β -Chloräthyl]-selenididibromid u. aus bis-[β -Bromäthyl]-selenididichlorid wird 1-Chlor-2-brom-äthan neben Se erhalten, aus bis-[β -Oxyäthyl]-selenididibromid Äthylbromhydrin. Aus bis-[β -Oxyäthyl]-selenoxyd entsteht beim Erhitzen Äthylen. — I u. II sind im Gegensatz zu den entsprechenden S-Verb. recht instabil. Sie zerfallen mit Lauge unter Bldg. von C_2H_4 . Bei der Einw. von NH_3 auf I oder II in wss., methanol., alkoh. oder benzylalkoh. Lsg. tritt ebenfalls Zerfall unter Äthylenbildg. ein. — Durch Auflösen von I oder II in Aceton u. Zusatz von W. erhält man bis-[β -Oxyäthyl]-selenid oder Selenodiglykol, $C_6H_{10}O_2Se$, ein gelbes Öl, das nur im Hochvakuum unzers. dest. (Kp.₂ 143°). D.₂₀⁴ 1,5830. $n_{D,20}^{20} = 1,55499$. In Chlf.-Lsg. wird Cl_2 oder Br_2 addiert zu bis-[β -Oxyäthyl]-selenididichlorid bzw. -dibromid. Phenylurethan des Dibromids. $C_{18}H_{20}O_4N_2Br_2Se$ (aus Ä.) F. 130°. — Aus II erhält man beim mehrtägigen Stehenlassen seiner Lsg. in Methanol u. Neutralisieren durch Einleiten von trockenem NH_3 den Dimethyläther des Selenodiglykols, das bis-[β -Methoxyäthyl]-selenid $C_6H_{14}O_2Se$ als gelbes Öl. Kp.₇₇₂ 218,5° (unter leichter Zers.). Kp.₇ 94°. D.₂₀⁴ 1,2908. $n_{D,20}^{20} = 1,48650$. Die Verb. addiert Cl_2 bzw. Br_2 unter Bldg. des entsprechenden Dichlorides $C_6H_{14}O_2Cl_2Se$ (F. 71—72°) u. Dibromides $C_6H_{14}O_2Br_2Se$ (F. 60—61°). In analoger Weise hat Vf. den Diäthyl-, Di-n-propyl-, Disopropyl- u. Dibenzyläther dargestellt (die physikal. Eigg. werden nicht angegeben. D. Ref.), die Darst. des Phenyläthers gelang nicht. Die Dichloride u. Dibromide der aliph. Äther außer dem Dimethyläther waren nicht zur Krystallisation zu bringen, trotzdem die Analysen der öligen Additionsprodd. zeigten, daß die n. Dihalogenide vorliegen, der Dibenzyläther gibt dagegen ein krystallisiertes Dibromid. Aus I können dieselben Verb. erhalten werden, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer. Die Reaktionsfähigkeit der β -Halogenatome in I u. II muß mit dem Vorhandensein des Se im Molekül zusammenhängen, da die analogen Rkk. mit den S-Verb. nicht durchzuführen sind. (Finska Kemistamsfund. Meddelanden 41. 13—26. 1932. Helsingfors.)

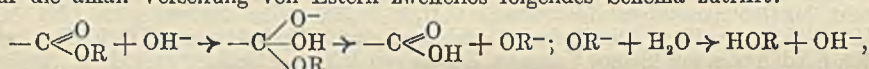
WILLSTAEDT.

M. Grunfeld, Beziehung zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und den Reaktionsgeschwindigkeiten gewisser Klassen von Aminen. (Vgl. C. 1932. I. 2940.) Vf. hat die Ultraviolettaborptionen des n-Amyl-, n-Octyl-, n-Dodecyl-, Cyclohexyl- u. Methylcyclohexylamins gemessen. Die 3 ersten Amine wurden durch Red. der entsprechenden Nitrile, die 2 letzten durch Red. der entsprechenden Ketoxime mit Na u. absol. Ä. dargestellt. Die spektroskop. Messungen wurden für die freien Amine in Ä. u. Hexan, für die Hydrochloride in W. ausgeführt. In Ä. weisen alle Amine zwischen

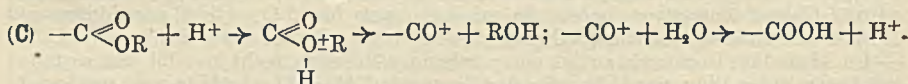
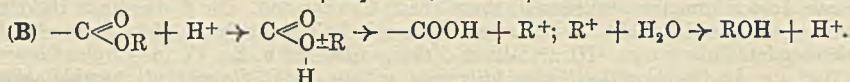
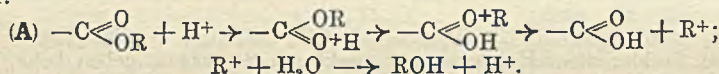
2490 u. 2200 Å eine kontinuierliche Absorption auf; die Absorptionskoeffizienten sind sehr klein; die Absorption hängt nicht vom Mol.-Gew., sondern von der Struktur ab (vgl. RAMART-LUCAS u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 356), d. h. davon, ob das Amin vom Typus $-\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ oder $>\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ ist. Die cycl. Amine sind durchlässiger als die acyl. In Hexan absorbieren alle Amine fast gleich, aber stärker als in A. Die Hydrochloride sind viel durchlässiger als die freien Amine, was die Messungen erschwert. — Vergleicht man die Absorptionen u. die Rk.-Geschwindigkeiten (l. c.) der Amine, so erkennt man, daß die Amine $-\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, welche mit Malonester gleich schnell reagieren, in A. auch gleich absorbieren. Dasselbe gilt für die Amine $>\text{CH}\cdot\text{NH}_2$. Von der einen zur anderen Klasse differieren die Werte. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1083—85. 21/3. 1932.)

LINDENBAUM.

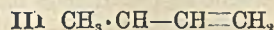
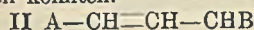
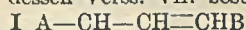
Edith Hilda Ingold und Christopher Kelk Ingold, *Der Hydrolysenmechanismus von Carbonsäureestern unter besonderer Berücksichtigung der sauren Hydrolyse*. Während für die alkal. Verseifung von Estern zweifellos folgendes Schema zutrifft:



gibt es für die saure Verseifung, da die Sauerstoffatome der Carbalkoxygruppe bas. Charakter besitzen, drei Möglichkeiten: Nach Gleichung A greift die Hydrolyse am Carbonylsauerstoff an u. geht wie eine „Oniumsalz“-Zers. zu Ende, nach Schema B u. C greift sie am anderen Sauerstoff an, u. das gebildete Oniumprod. kann in zwei Richtungen zerfallen:



Zwischen diesen drei Möglichkeiten, die gelegentlich schon von anderen Autoren angedeutet worden sind, versuchten Vff. durch folgende Überlegung zu entscheiden: Wenn der Rest R, der nach Schema A oder B als positives Ion auftritt, die Form I hat, so kann er sich — wie bei den Anionotropieerscheinungen — umlagern in R' (II) (wobei Vff. für R⁺ u. R'⁺ nicht verschiedene Lokalisation der Ladung, sondern einfach Verteilung der Ladung in dem Rest annehmen). Es muß also bei der Vereinigung mit den Hydroxylgruppen des W. dasselbe Gemisch der Alkohole ROH u. R'OH entstehen, wie wenn diese Alkohole unter entsprechenden Bedingungen zur Ionisation in R⁺ bzw. R'⁺ u. OH⁻ veranlaßt werden bzw.: Entsteht aus den reinen (isomeren) Estern RX u. R'X das gleiche Gemisch der Alkohole ROH u. R'OH, so bildet sich (gemäß A oder B) das Kation R⁺ bzw. R'⁺; entsteht aus jedem Ester der zugehörige Alkohol, so tritt niemals intermediär ein Carboniumion auf. Als R wurde III, als X die Acetoxygruppe gewählt. Nach den Verss. von BAUDRENGHIEN (C. 1923. I. 191) verändern sich die beiden Acetate RX, R'X u. die Alkohole ROH u. R'OH selbst unter den Versuchsbedingungen nicht. Bei Behandlung der beiden Ester mit 2-n. H₂SO₄ bei 60° u. Beendigung der zu 90% verlaufenden Hydrolyse mit Lauge wurde in jedem Fall der reine zugehörige Alkohol gewonnen. Also trifft Schema C zu. Daß die alkal. Schlußverseifung ohne Einfluß ist, ist für den untersuchten Fall bereits von PRÉVOST (C. 1929. I. 864) gezeigt worden, dessen Verss. Vff. bestätigen konnten.



Versuche. Crotylalkohol wurde nach CHARON (Compt. rend. Acad. Sciences 123 [1896]. 123) dargestellt (Kp.₇₅₉ 119—120°; n₅₁₆₁^{18,8} = 1,4265, n₅₄₆₁^{19,7} = 1,4252), α-Methylallylalkohol nach WOHL u. LOSANITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3621) (Kp.₇₅₉ 96—97°; n₅₄₆₁^{19,9} = 1,4156; n₅₄₆₁^{18,6} = 1,4167). Essigsäurecrotylester, C₆H₁₀O₂. Aus Crotylalkohol u. Acetanhydrid bei 100°. Kp.₇₆₁ 132°; n₅₁₆₁^{15,9} = 1,4214; n₅₄₆₁^{15,6} = 1,4210. — Essigsäure-α-methylallylester, C₆H₁₀O₂. Darst. analog. Kp.₇₆₆ 110 bis 115°; n₅₁₆₁^{15,2} = 1,4064. — Die bei der Hydrolyse erhaltenen Alkohole wurden durch

den Brechungsexponenten identifiziert. (Journ. chem. Soc., London 1932. 756—60. März.)

BERGMANN.

Kiyoaki Sumiya, Sakae Yamada und Yoshimasa Tajima, Über die Darstellung eines Katalysators (Aluminiumäthylat) für die Synthese von Essigester aus Acetaldehyd. Durch Ausbeutebest. des nach $\text{Al} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}$ dargestellten *Al-Äthylats* wurde gefunden, daß das von MEERWEIN u. SCHMIDT (C. 1925. II. 2314) angegebene Verf. am zweckmäßigsten ist. Es wurde die Menge des in Lsg. gegangenen Al, die Geschwindigkeit der Gasentw. u. die entstandene H_2 -Menge in Abhängigkeit vom Lösungsm., der A-Menge u. dem Aktivator ermittelt. Das Aktivatorengemisch $\text{HgCl}_2 + \text{J}$ läßt sich durch AlCl_3 , nicht aber durch FeCl_3 (geringere Ausbeute) ersetzen; wohl aber verdoppelt sich die „mittlere Geschwindigkeit“ (= Gesamtvolumen/Minuten) der Rk. in Essigester bei Verwendung von $\text{HgCl}_2 + \text{J} + \text{FeCl}_3$. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 88B—91B. März 1932. Osaka, Imp. Ind. Res. Inst.) BERS.

Erwin Chargaff, Über höhere Fettsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette. Es wird über die Synthese einer Reihe von Fettsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette berichtet. Es wurden hergestellt die α -Äthylpalmitinsäure u. die vollständige Reihe der Hexakosansäuren mit einer Seitenkette von gerader C-Zahl. Diese Verbb. sollen als Modellsubstanzen für die aus den Tuberkelbakterien isolierten höheren Fettsäuren von niedrigem F., die *Tuberculoostearinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, u. die *Phthionsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (C. 1930. I. 3198) dienen. Die weitgehenden biolog. Wrkgg. der Phthionsäure (SABIN, DOAN u. FORKNER, C. 1931. I. 1478) werden damit in Zusammenhang gebracht, daß sie „strukturfremd“ ist, d. h. in ihrer Konst. von den üblichen Bestandteilen natürlicher Fette abweicht, u. deshalb zu besonderen Immunitäts- u. anderen biolog. Wrkgg. Anlaß geben könnte. — Der Aufbau der Verbb. erfolgte nach dem Malonesterverf., die Herst. der dazu erforderlichen Alkohole nach BOUVEAULT u. BLANC (Compt. rend. Acad. Sciences 136 [1903]. 1676) u. BLEYBERG u. ULRICH (C. 1932. I. 44). Zur glatten Einführung zweier Substituenten in den Malonester ist es notwendig, zuerst die niedrigere Alkylgruppe zu substituieren. Die FF. der neuen Hexakosansäuren liegen 20—30° unter dem F. der n-Hexakosansäure, woraus geschlossen wird, daß die vielfach beschriebenen „Cerotinsäuren“, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, deren F. nur 6—8° tiefer ist, unreine n-Hexakosansäure darstellen. Die hier beschriebenen Fettsäuren enthalten asymm. C-Atome. Von der α -Äthyl-n-hexadecansäure wurde durch Spaltung mittels Cinchonin eine linksdrehende Form, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -1,46^\circ$, erhalten.

Versuche. *n-Tetradecanol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$, F. 38,5—39°; *n-Tetradecyljodid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{J}$, Kp.₂ 138—140°; daraus mit Äthylmalonester *Äthyltetradecylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4$, Kp.₂ 183—186°; α -Äthyl-n-hexadecansäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, weiße, kristallin. M., F. (aus CH_2OH) 37,5—38°, *Methylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$, Kp.₂ 164—168°, *2,4,6-Tribromanilid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{ONBr}_3$, F. 118,5°. — *n-Dokosanol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$, F. 70,5—71,5°, *n-Dokosyljodid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{J}$, F. 51,5—52,5°; *Äthyl-dokosylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{O}_4$, F. (aus A.) 49 bis 49,5°; α -Äthyl-n-tetrakosansäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, F. (aus Aceton) 65,5°, *2,4,6-Tribromanilid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{ONBr}_3$, F. 112°. — *n-Eikosanol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$, Kp.₃ 220—225°, F. 66,5—67,5°; *n-Eikosyljodid*, F. 42°; *n-Butyl-n-eikosylmalonsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$, F. (aus Eg.) 92—93°; α -n-Butyl-n-dokosansäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, Kp._{0,1} 215—218°, F. (aus A. u. Bzn.) 60—61°. — *n-Hexylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, Kp.₁₂ 144—146°; α -n-Hexyl-n-eikosansäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, F. (aus A. u. Aceton) 65°, *2,4,6-Tribromanilid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{ONBr}_3$, F. 96°. — *n-Decyljodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J}$, Kp.₃ 89—92°; *n-Tetradecylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$, Kp.₃ 190°; *n-Decylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$, Kp.₃ 143—147°; *n-Decyl-n-tetradecylmalonsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$, F. (aus Eg.) 62—63°; α -n-Decyl-n-hexadecansäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, F. (aus Aceton) 54°, *2,4,6-Tribromanilid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{ONBr}_3$, F. 88—89°. — *n-Dodecyljodid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{J}$, Kp.₂ 116—118°; *Di-n-dodecylmalonsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$, F. (aus Eg.) 80°; α -n-Dodecyl-n-tetradecansäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, Kp.₂ 245—248°, F. (aus Aceton u. Bzn.) 70—71°, *2,4,6-Tribromanilid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{ONBr}_3$, F. 115°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 745—54. 4/5. 1932. Berlin, Hygien. Inst. d. Univ.)

CHARGAFF.

A. Kirmann und R. Rambaud, Ein neues Beispiel von Allylumlagerung. Diese Umlagerung, ausgedrückt durch die Formeln $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHR} \text{X} \rightarrow \text{CH}_2 \text{X} \cdot \text{CH} : \text{CHR}$, wo X ein beweglicher Substituent (Halogen, OH usw.) ist, scheint von sehr allgemeiner Art zu sein. PRÉVOST (C. 1929. I. 868 unten) hat einen Fall mit R = KW-stoffrest, KIRRMANN (C. 1930. II. 2883) einen solchen mit R = Halogen untersucht. Theoret. Diskussion vgl. C. 1931. II. 214. Vff. teilen ein Beispiel mit R = CO_2R mit. — *Vinylglykolsäurenitril*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$. Aus Acrolein u. HCN. Kp.₁₃ 90°, D.²⁰ 1,008, $n_{\text{D}}^{20} = 1,434$, $M_{\text{D}} = 21,67$ (ber. 21,56). Daraus *Vinylglykolsäureäthylester*, Kp.₁₅ 67 bis.

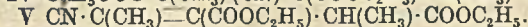
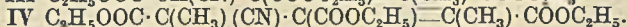
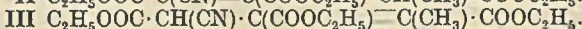
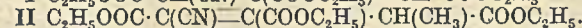
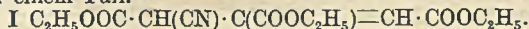
68°, D_{13}^{20} 1,050, n_D^{13} = 1,436, M_D = 32,30 (ber. 32,51). Liefert mit Acetanhydrid das n. *Acetin*, $CH_2 \cdot CH \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{15} 89°, D_{16}^{16} 1,055, n_D^{16} = 1,429, M_D = 42,00 (ber. 41,76), dessen Kp. dem der gesätt. Verb. (Kp_{760} 198°) nahe liegt. Das Acetin wird durch n. NaOH zu Vinylglykolsäure verseift. — Wird aber obiger Ester mit PBr_3 behandelt, so entsteht ein Bromid von Kp_{14} 100°, D_{21}^{21} 1,407, n_D^{21} = 1,4905, M_D = 39,71 (ber. 38,75), dessen Kp. nicht dem des α -Brombuttersäureesters (Kp_{760} 177°), sondern dem des γ -Isomeren (196°) entspricht. Das Bromid muß also die Formel $CH_2Br \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$ besitzen. Tatsächlich lieferte es mit Na-Acetat ein mit dem obigen isomeres *Acetin* von Kp_{15} 119—120°, D_{23}^{23} 1,075, n_D^{23} = 1,4445, M_D = 42,52 (ber. 41,76). Der höhere Kp. entspricht der primären Funktion. Bromid u. Acetin weisen Exaltationen der Mol.-Refr. wie andere analoge Verb. auf. Die Verseifung des γ -Acetins ergab nicht Vinylglykolsäure, sondern ein Isomeres. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1168—70. 4/4. 1932.)

LINDENBAUM.

Arthur Michael und John Ross, *Die Addition von Natriumalkylmalonester an Benzalacetophenon*. Die Bldg. von α, β -Dimethyl- γ -carboxyglutaresterester aus Methylmalonester (+ C_2H_5ONa) u. Crotonester (I) unter bestimmten Bedingungen, bei der Vff. (C. 1931. I. 71) die direkte Wanderung einer CH_3 -Gruppe annehmen, haben HOLDEN u. LAPWORTH (C. 1932. I. 45) mit der Zwischenbldg. eines *Cyclobutanonderiv.* zu erklären versucht, indem sie als Vergleich die analoge Additionsrk. von Methylmalonester an Benzalacetophenon (II) anführen, deren Rk.-Prod., ebenfalls als Cyclobutanonderiv. angenommen, sich leicht zu Benzoylessigester u. α -Methylzimtsäureester aufspalten läßt. In Bestätigung der Arbeit von DIECKMANN u. KRON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 1277) haben Vff. aber festgestellt, daß bei der letztgenannten Rk. unter den gegebenen Bedingungen nur ein *Cyclohexanonderiv.* als Zwischenprod. (aus 1 Mol Malonester u. 2 Mol II) resultiert, das bei der Spaltung neben Benzalacetophenon Benzoylessigester u. α -Methylzimtsäureester liefert. So dürfte auch die Rk. von HOLDEN u. LAPWORTH vor sich gegangen sein; damit entfällt deren Erklärung für die eingangs erwähnte Rk. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 407—09. Jan. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.)

PANGRITZ.

Ranchhodji Dajibhai Desai, *Untersuchungen über Alkylaconitsäuren*. Der Einfluß einer Carboxylgruppe am mittelständigen C-Atom des 3-Kohlenstoffsystems würde sich aus dem Vergleich der Eigg. von mono- u. dialkylierten Aconit- u. Glutaconsäuren ergeben. Die ersteren sind nach einem verbesserten Verf. von ROGERSON u. THORPE (C. 1906. II. 20) zugänglich. Die Alkylierung von Aconitsäureäthylester gelang nicht. — Die Kondensation von Chlorfumarsäureester mit Na-Malonester ergab trotz eines Überschusses an $NaOC_2H_5$ knapp 20% Aconitsäureester. — Die Darst. von substituierten Citronensäureestern nach LAWRENCE (Journ. chem. Soc., London 71 [1897]. 457) gab schlechte Ausbeuten. Auch die HBr-Abspaltung aus monobromierter Tricarballylsäure gab hauptsächlich α -Oxytricarballylsäureäthylesterlacton u. nur wenig Aconitsäure. — In Anlehnung an KON u. NANJİ (C. 1931. I. 3102) wurde der α -Cyanaconitsäureäthylester u. seine Methylderivv. untersucht. Die Ester dest. nur unter Zers. Der Ozonabbau zeigte, daß der Ester I von ROGERSON u. THORPE aus einem Gemisch der β, γ - (größere Menge) u. α, β -Isomeren bestand. Der aus dem K-Salz regenerierte Ester enthält auch etwas β, γ -Form (vgl. HUGH u. KON, C. 1930. II. 42). Die Methylierung des Na-Salzes von I gab, wie die Ozonisierung zeigte, den reinen α, β -Ester II. Der isomere Ester III von ROGERSON u. THORPE erwies sich als eine Mischung der β, γ -Form mit wenig α, β -Form. Der dimethylierte Ester aus II bzw. III hat die Konst. IV; denn letzterer verliert bei der Behandlung mit $NaOC_2H_5$ Äthylcarbonat unter Bldg. von V, das mit $KMnO_4$ nur Methylmalonsäure gab. — α -Methylaconitsäureanhydrid ließ sich unter bestimmten Bedingungen (vgl. MALACHOWSKY u. MASLOWSKI, C. 1929. I. 989) zur cis-Säure (F. 105°) hydratisieren, die beim Erhitzen oder mit HCl in die trans-Säure, F. 159°, überging. — Die Darst. eines Oxyanhydrids gelang anscheinend nur in einem Fall.



Versuche. Bei der Methylierung von Aconitsäureester entstand ein öliges Kondensationsprod. $C_{22}H_{32}O_{11}$, Kp_{10} 225—230°, dessen Verseifung die Säure $C_9H_{12}O_6$, F. 116°, gab. — Carbothoxyaconitsäureäthylester, $C_{15}H_{12}O_8$, Kp_{16} 205—207°. Aus Na-

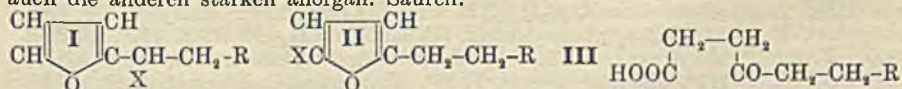
Malonester u. Chlorformarsäureester in Ggw. von NaOC_2H_5 . Die Hydrolyse gab Aconit-säure, F. 190°. — α -Methylcitronensäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7$, Kp.₁₅ 195°. Aus Oxal-essigsäure u. Brompropionsäureester in Ggw. von Zn. — α -Bromtricarbaldehydsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Br}$, Kp.₁₀ 210°. — α -Oxytricarbaldehydsäureäthylesterlacton, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$, Kp.₁₅ 192°. — α -Cyanacetonäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, Kp.₁₀ 201°. Die Ozonisierung gab wenig Glyoxylsäureäthylester, dann Oxalessigsäureäthylester u. Oxalocyanessigsäure-äthylester (identifiziert als 3-Carbothoxy-1-carbamyl-4-cyanpyrazolon, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$, F. 237° unter Zers.). Der aus dem K-Salz regenerierte Ester gab mehr Oxalessigsäure. — Die Ozonisierung des α -Cyan- Δ^1 -buten- α,β,γ -tricarbonsäureäthylesters (II), Kp.₁₀ 191°, gab Cyanoglyoxylsäureäthylester u. Methyloxalessigsäureäthylester. — Die Ozonisierung des α -Cyan- γ -methylacetonäthylesters, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ (III), gab Brenztraubensäureäthylester, Methyloxalessigsäureäthylester u. Oxalocyanessigsäureäthylester. — *cis*-Methylacetonäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$, F. 105°. — α -Methylacetonäthylesteroxyanhydrid (?), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$, F. 110°. Aus Methylacetonäthylester u. CH_3COCl in Chlf. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1088—93. April. London, Imp. Coll. of Science and Technol.)

BERSIN.

C. V. Smythe, Bildung von Brenztraubensäure aus Methylglyoxal durch katalytische Wirkung der Blausäure. Nach MEYERHOF (C. 1925. II. 1448) verschwindet Methylglyoxal (I) aus einer neutralen wss. Lsg. in Ggw. von Spuren HCN. Während der Rk. dem System zugesetztes Methylenblau (ARYAMA, C. 1928. II. 911) wird reduziert, was auf einer durch die Rk. bedingten Aktivierung beruht. Dasselbe trifft für molekulare O_2 zu, der während der katalyt. Umwandlung von I verbraucht wird. Geht letztere bei O_2 -Abschluß vor sich u. wird dann mit O_2 geschüttelt, so wird kein O_2 verbraucht. Es scheint sich um eine Modellrk. für die Kohlenhydrataktivierung zu handeln. — Schütteln verd., neutraler Lsgg. von I bei 38° in Ggw. kleiner Mengen HCN, im wesentlichen unter O_2 -Abschluß, bis zum Verschwinden des Methylglyoxals u. Zugabe von Phenylhydrazin ließ einen mit Na_2CO_3 in einen sauren u. einen neutralen Anteil zerlegbaren Nd. entstehen. Ersterer, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, erwies sich als Brenztraubensäurephenylhydrazon, F. 189° letzterer, ein Phenylsazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$, schm. bei 163°, Mol.-Gew. 392 (ebullioskop. in Aceton). Die Rk. ist nahezu vollständig. Aus 1 Mol. I entsteht ca. $\frac{1}{2}$ Mol. Brenztraubensäure. Die Primärrk. ist eine CANNIZZARO-Rk., welcher eine Benzoinkondensation oder Polymerisation des reduzierten Prod. folgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 819—20. 4/5. 1932. Berlin-Dahlem, K. W.-I. f. Zellphysiologie.)

HELLRIEGEL.

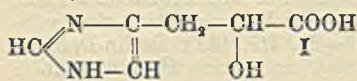
A.-E. Tschitschibabin, Allgemeine Methode zur Darstellung von γ -Ketonsäuren und ihren Estern. Unter den Furanderivv. nehmen hinsichtlich der Leichtigkeit der Ringsprengung diejenigen eine besondere Stellung ein, die in α eine Doppelbindung tragen, wie MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 2813. 21 [1888]. 1398) zuerst an der zu γ -Ketopimelinsäure aufspaltbaren Furfuracrylsäure beobachtet hat. In diesem Falle — nicht so bei einer Reihe anderer, von anderen Autoren beobachteter Ringsprengungen — ließ sich die Ausbeute durch Änderung der Bedingungen etwas verbessern. Zur Erklärung des Rk.-Verlaufs nimmt Vf. an, daß zuerst HX (W. oder Säure) an die α -ständige Doppelbindung addiert wird (I), worauf Umlagerung zu II eintritt, welches für $\text{X} = \text{OH}$ eine tautomere Form des Angelicalactons bzw. eines seiner Homologen ist, u. n. Aufspaltung zu einer γ -Ketonsäure (III) stattfindet. In der Einw. von W. u. Alkoholen auf α -Furylalkohol u. seine Homologen u. Derivv. muß demnach eine allgemeine Methode zur Gewinnung von γ -Ketonsäuren u. deren Estern vorliegen, was für Furylalkohol u. seinen Äthyläther bereits von PUMMERER u. GUMP (C. 1923. III. 214) beobachtet worden ist, u. für die aus Furfural u. Brenzschleimsäureester mittels GRIGNARDScher Verb. erhältlichen Furanderivv. vom Vf. gezeigt wird. Nur Furoin ließ sich in analoger Weise nicht aufspalten; bei den ersten Gliedern der Reihe $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ ist die Verharzung, die nebenher eintritt, relativ beträchtlich, bei den höheren sind die Ausbeuten vorzüglich. Als Katalysator ist HCl verwendet worden; benutzbar sind jedoch auch die anderen starken anorgan. Säuren.



Versuche. Es wird beschrieben die Darst. von Lävulinensäuremethyl-ester (Kp. 190 bis 192°) u. -äthylester (Kp.₂₀ 105—107°) aus Furylalkohol. — Methyl- α -furylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Aus Furfural u. Methyl-MgJ; Zersetzen mit Salmiak. Kp.₁₅ 74—76°. Gibt mit A. u. Salzsäure Homolävulinensäureäthylester, Kp.₁₅ 103—104° (MAINE, Bull. Soc.

chim. France [4] 3 [1908]. 285). — *Äthyl- α -furylcarbinol*, $C_7H_{10}O_2$. Aus Furfuröl u. Äthyl-MgBr. Kp.₁₅ 82—83°. — δ -*Äthyllävulinsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_3$ (im Original H_{13} ; D. Ref.). Aus dem vorigen mit A. u. HCl. Kp.₁₄ 111—113°. Saure Verseifung führt zur δ -Äthyllävulinsäure, aus PAc. Blättchen, F. 48° (BOUVEAULT u. BAUGERT, C. 1925. II. 1516). — *Cyclohexyl- α -furylcarbinol*, $C_{11}H_{18}O_2$. Aus Furfuröl u. Cyclohexyl-MgBr neben Dicyclohexyl. Kp.₁₃ 132—134°; $d^{15}_4 = 1,0581$. — δ -*Cyclohexyllävulinsäureäthylester*, $C_{13}H_{22}O_3$ (im Original O_2 ; D. Ref.). Aus dem vorigen mit alkoh. HCl. Kp.₁ 134°. CLEMMENSEN-Red. führte — nach Entfernung gleichzeitig gebildeter ungesätt. Substanzen — zum Ag-Salz einer Säure $C_{11}H_{18}O_3$. — δ -*Cyclohexyllävulinsäure*, $C_{11}H_{18}O_3$. Aus dem vorigen durch saure Verseifung. Aus PAc. Blättchen, F. 78,5°. — δ -*Phenyllävulinsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_3$. Aus Phenyl- α -furylcarbinol (PETERS u. FISCHER, C. 1930. II. 397). Kp.₁₅ 157—159°. Die entsprechende Säure hatte den richtigen F. 56° (FITZIG u. STERN, LIEBIGS Ann. 268 [1892]. 88). — Es wird weiter die Herst. von Benzyl- α -furylcarbinol, δ -Benzyllävulinsäureäthylester u. δ -Benzyllävulinsäure erwähnt u. die Verwandlung von Furfuracrylsäure in γ -Ketopimelinsäureester beschrieben. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 563—68. März 1932.) BERGMANN.

O. Lutz und Br. Jirgensons, *Über eine einfache Methode der Zuteilung optisch-aktiver Oxyssäuren zur Rechts- oder Linksreihe. I. Einbasische Säuren*. Vff. versuchen, für die α -Oxyssäuren eine ähnliche Methode der konfigurativen Zuordnung zu schaffen, wie sie sie für α -Aminosäuren auf die Drehungsänderung bei Aufspaltung der inneren Salzformen durch Basen oder Säuren gegründet hatten (letzte Mitt. C. 1931. II. 1126). Ein geeigneter Komplex, der Hydroxyl u. Carboxyl beansprucht u. durch Säuren u. Alkalien leicht beeinflusst wird, entsteht mit Na-Molybdat (weniger günstig erwiesen sich Wolfram- u. Uranverbb.). Zugleich wird der an sich sehr geringe Drehwert der Oxyssäuren sehr gesteigert; er ändert sich bei der Spaltung des Komplexes mit Basen oder Säuren. Trägt man gegen die Größen der positiven u. negativen Drehwerte die Moll. HCl oder NaOH auf, die man zu gleichen Mengen der akt. Säure u. des Molybdats zugefügt hat, so zeigt sich für den Linkskörper: Der am weitesten nach links gehende Teil der Drehkurve liegt bei 1—2 Moll. NaOH; die Kurve geht auf weiteren Alkalizusatz, wie auf Säurezusatz nach rechts. Bei den d-Körpern ist es umgekehrt. Der saure



Ast der Kurve ist in beiden Fällen charakteristischer. Es wurden untersucht in $1/20$ -mol. Lsg. *l*-Milchsäure (aus Alanin), *l*-Leucinsäure (aus natürlichem Leucin), *l*-Isoleucinsäure (aus natürlichem Isoleucin), *l*-Oxydesaminohistidin (aus natürlichem Histidin) I, Darst. nach FRÄNKEL, Monatsh. Chem. 24 [1903]. 229; PYMAN, Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 1400), *l*-Chinasäure, *d*-Glucosaminsäure, in $1/10$ -mol. Lsg. die beiden *Malamidsäuren* u. *d*-Glucosäure aus Glucose. *d*-Glucosaminsäure wurde auch nach der Aminosäurenmethode als *d*-Form erwiesen. — *l*-Isoleucinsäure, $C_6H_{12}O_3$. Aus Isoleucin in n - H_2SO_4 mit Na-Nitrit. Aus Ä.-PAc. Nadelchen, F. 47—49°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 784—91. 4/5. 1932. Riga, Lettland. Univ.) BERGMANN.

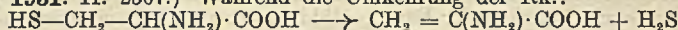
R. R. Renshaw und M. E. Mc Greal, *Die Grundlage für die physiologische Wirkung von Oniumverbindungen. IX. Derivate von Homologen des Betains*. (VIII. vgl. C. 1929. I. 2522.) Die Salze von Homologen des Betains wirken ebenso wie Betain selbst auf das autonome Nervensystem nicht ein. Bei den Estern zeigt sich eine starke Abhängigkeit der physiolog. Wrkg. von den an N gebundenen Alkylgruppen; das Trimethylderiv. hat starke Muscarinwrkg. u. nur schwache stimulierende Nicotinwrkg., das Triäthyl- u. das Tripropylderiv. sind unwirksam, das Tributylderiv. u. in noch höherem Maße das Triamylderiv. zeigen starke Nicotinwrkg. u. gar keine Muscarinwrkg. Durch Benzylgruppen wird die Wrkg. des Betainäthylesters sehr stark herabgesetzt. — Die Ester der Betainhomologen wurden aus Bromessigsäuremethyl- oder -äthylester u. dem entsprechenden tert. Amin erhalten; die höheren Amine liefern dabei namentlich in der Wärme leicht Hydrobromide. Hydrolyse zu den Betainen durch Kochen mit wss. HBr. *Triäthylbetainbromid*, $(C_2H_5)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 190°. *Methylester*, F. 132°. *Athylester*, F. 104°. *Tripropylbetainbromid*, $(C_3H_7)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 177°. *Methylester*, F. 138°. *Athylester*, F. 134°. *Tributylbetainmethylesterbromid*, $(C_4H_9)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 113°. *Athylesterbromid*, F. 83°. *Triisoamylbetainbromid*, $(C_5H_{11})_3NBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 144°. *Methylester*, F. 99,5°. *Anilid*, F. 169°. *Dimethylphenylbetainmethylesterbromid*, $C_6H_5 \cdot NBr(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 99°. *Dimethylbenzylbetainmethylesterbromid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 151°. *Athylesterbromid*, F. 114,5°. *Methylidibenzylbetainmethylesterbromid*, $(C_6H_5CH_2)_2NBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 128°.

Athylesterhydrobromid, F. 148°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1471—74. April 1932.) OSTERTAG.

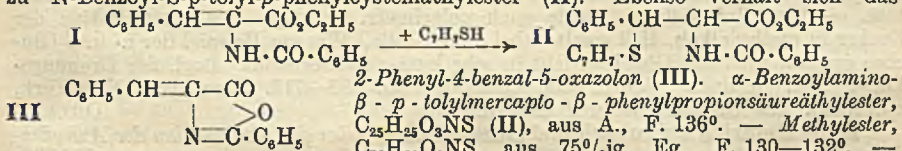
R. R. Renshaw und E. W. Shand, *Die Grundlage für die physiologische Wirksamkeit von Oniumverbindungen. X. Heterocyclische Oniumverbindungen.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Die nachstehend beschriebenen Verbb. wirken mit einer Ausnahme nicht auf das autonome Nervensystem ein (vgl. auch HUNT u. RENSCHAW, C. 1929. II. 1815). — Die FF. sind korr. *Methyl-β-phenoxyäthylpiperidiniumjodid*, Tafeln aus A.-Ä., F. 121,2°. *Athyl-β-phenoxyäthylpiperidiniumbromid*, körnige Krystalle, F. 112—113°. *Methyl-β-phenoxyäthylpyrrolidiniumjodid*, F. 86,5—87,5°. Wirkt stimulierend. *β-Phenoxyäthylpyrrolidin*, Kp.₂₀ 145—146°. *Methyl-β-phenoxyäthylpyrroliniumjodid*, dünne Tafeln aus Chlf.-Bzl., F. 119—121°. *β-Phenoxyäthylpyrrolin*, Kp.₁₈ 154—158°. *Athyl-β-phenoxyäthylpyrroliniumjodid*, F. 97—99°. *β-Phenoxyäthylpyridiniumbromid*, F. 80 bis 83°. *β-Phenoxyäthyl-3-oxypyridiniumbromid*, Tafeln aus Aceton-Ä., F. 126—127°. *Methyl-2-acetaminopyridiniumjodid*, Tafeln aus A.-Ä., F. 177°. *Methyl-3-acetaminopyridiniumjodid*, Nadeln aus Aceton, F. 220—221°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1474—76. April 1932. New York City, Univ. Heights.) OSTERTAG.

Jesse P. Greenstein, *Untersuchungen der Peptide dreiwertiger Aminosäuren. II. Die Titrationskonstanten von Tyrosyltyrosin und Glycyltyrosin.* (I. vgl. C. 1932. I. 807.) Für die durch elektrometr. Titration (25°) bestimmten Dissoziationskonstanten der beiden Peptide u. ihre isoelekt. Punkte wurden folgende Werte gefunden: *Glycyltyrosin*: COOH-Gruppe $pG'_1 = 2,98$, NH₂-Gruppe $pG'_2 = 8,40$, phenol. OH-Gruppe $pG'_3 = 10,40$, $pJ = 5,69$. *Tyrosyltyrosin*: COOH-Gruppe $pG'_1 = 3,52$, NH₂-Gruppe $pG'_2 = 7,68$, die beiden phenol. OH-Gruppen $pG'_3 = 9,80$ u. $pG'_4 = 10,26$, $pJ = 5,60$. Die Dissoziation der phenol. OH-Gruppe hängt ab von ihrer Stellung zu den in der Nachbarschaft befindlichen Gruppen: sie wird erhöht durch NH₂, vermindert durch COOH-Gruppen. Die Dissoziation der NH₂- u. COOH-Gruppen ist in den Peptiden des Tyrosins geringer als in Tyrosin selbst. Die isoelekt. Punkte sind schwach nach der sauren Seite verschoben. (Journ. biol. Chemistry 95. 465—75. März 1932. Boston, Harvard Medical School.) OHLE.

Ben H. Nicolet, *Der Mechanismus der Schwefelabspaltung aus Cystein und seinen Derivaten. II. Die Einwirkung von Mercaptanen auf Benzoylaminozimtsäurederivate.* (I. vgl. C. 1931. II. 2307.) Während die Umkehrung der Rk.:



beim Cystein infolge der Unbeständigkeit der Aminoacrylsäure nicht durchführbar ist, gelingt die Addition von p-Tolylmercaptan an α-Benzoylaminozimtsäurester (I) zu N-Benzoyl-S-p-tolyl-β-phenylethylmercaptan (II). Ebenso verhält sich das



III $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{N} > \text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ *2-Phenyl-4-benzal-5-oxazolone* (III). α-Benzoylamino-β-p-tolylmercapto-β-phenylpropionsäureäthylester, C₂₅H₂₅O₃NS (II), aus Ä., F. 136°. — *Methylester*, C₂₃H₂₃O₃NS, aus 75°/o i.g. Eg., F. 130—132°. — *Butylester* des Sulfons, C₂₇H₂₅O₃NS, aus Ä. F. 136°. (Journ. biol. Chemistry 95. 389 bis 392. März 1932. Beltsville, U. S. Department of Agriculture.) OHLE.

W. N. Haworth, *Die Konstitution einiger Kohlenhydrate. Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse des Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 43A—65A. 20/4. 1932.)* OHLE.

Edward F. Degering, *Die katalytische Oxydation von Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen durch Sauerstoff in Gegenwart von Eisenpyrophosphat. II. Methylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure und Natriumformiat.* (I. vgl. C. 1932. I. 1657.) *Methanol*, *Formaldehyd*, *Ameisensäure* u. *Na-Formiat* werden in Ggw. von Eisenpyrophosphat nicht oxydiert, wenn das Fe in der Ferriform vorliegt. (Journ. biol. Chemistry 95. 409—12. März 1932. Lafayette, Univ.) OHLE.

René Wurmser und Nélícia Mayer, *Über die Reversibilität des Oxydations-Reduktionssystems von Zuckerlösungen.* (Vgl. C. 1932. I. 214.) Nach einer bestimmten Entwicklungszeit liegen in Zuckerlsg. Systeme im Oxydations-Red.-Gleichgewicht vor (vgl. C. 1930. I. 1921), die durch elektrometr. Titration nachgewiesen werden können. Setzt man zu einer entwickelten Zuckerlsg. K₃[Fe(CN)₆] hinzu, dann wird die Kurve: Potential/Menge Oxydationsmittel S-förmig. Wird nun zu der so oxydierten Lsg. ein Reduktionsmittel wie TiCl₂ zugesetzt, dann wird eine ähnliche Kurve erhalten;

doch es wird so weniger Substanz reduziert als vorher oxydiert wurde. Die Differenz wird einer irreversiblen Oxydation zugeschrieben. Diese Annahme läßt sich dadurch belegen, daß bei der Oxydation CO_2 frei wird, dessen Menge quantitativ bestimmt wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 888—90. 7/3. 1932.) LORENZ.

P. A. Levene und **Stanton A. Harris**, *Die Ribosephosphorsäure aus Xanthylsäure*. (Vgl. C. 1932. I. 828.) Auf Grund der l. e. beschriebenen Beobachtung, daß freie Xanthylsäure in wss. Lsg. bei Zimmertemp. teilweise zu Ribosephosphorsäure hydrolysiert wird, stellen Vff. eine größere Menge dieser Säure als Ba-Salz dar, gereinigt über das Dibrucinsalz, $\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{P}$, aus Aceton + W. (3:1). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33,3^{\circ}$ (Pyridin + W. (1:1); $c = 2,04$). Die Säure ist verschieden von derjenigen aus Inosinsäure. Auf Grund der polarimetr. Verfolgung der Glykosidifizierung bei 25 u. 50° ergibt sich, daß die neue Ribosephosphorsäure furoide u. n. d. pyroide Methylglykoside zu liefern vermag. Die Phosphorsäuregruppe kann daher nur die OH-Gruppen 2 oder 3 der Ribose verestern. Ferner wird durch Oxydation mit Hypojodit die entsprechende Ribon säurephosphorsäure als Ba- u. Tribucinsalz dargestellt. Sie wird schneller zu Ribon säure u. Phosphorsäure hydrolysiert als das Isomere aus Inosinsäure. (Journ. biol. Chemistry 95. 755—64. März 1932. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) OHLE.

P. A. Levene, **Albert L. Raymond** und **Robert T. Dillon**, *Die Glykosidbildung der leichter zugänglichen Monosen*. Vff. bestimmen annähernd die Bildungsgeschwindigkeit der Methylpyranoside u. -furanoside der Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Rhamnose, Arabinose, Lyxose, Ribose u. Xylose bei 25 u. 76° mit 0,5%ig. methylalkoh. HCl. Die Best. der Furanoside erfolgt auf Grund ihrer viel größeren Hydrolysegeschwindigkeit in wss. 0,1 n-HCl bei 100°. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original, in dem die Ergebnisse in graph. Darst. übersichtlich wiedergegeben sind. Die Bldg. der Furanoside erfolgt stets schneller, zum Teil sehr viel schneller als die der Pyranoside. Die Ausbeute an Furanosiden hängt von der Rk.-Dauer in der Weise ab, daß sie nach Erreichung eines Maximums wieder mehr oder weniger steil abfällt, entsprechend der Umlagerung der Furanoside in die Pyranoside. Die Lage dieses Maximums, sowohl nach Ausbeute als nach Rk.-Dauer wechselt erheblich mit der Natur des Zuckers. Ebenso sind die Geschwindigkeiten der Furanosid- u. Pyranosidbildung, sowie ihr Verhältnis beim gleichen Zucker abhängig von Konst. u. Konfiguration desselben. In bezug auf die Geschwindigkeit der Furanosidbildung ordnen sich die untersuchten Zucker in der Reihe: Fructose > Ribose u. Xylose > Galaktose, Glucose, Lyxose > Mannose > Rhamnose, in bezug auf die Geschwindigkeit der Pyranosidbildung: Arabinose > Lyxose > Mannose, Rhamnose > Galaktose > Xylose > Glucose; Ribose > Fructose. — Die Glykosidbildung wurde auch polarimetr. verfolgt. Die Mutarotation der Zucker in methylalkoh. HCl spielt dabei keine Rolle. Wie am Beispiel der α - u. β -Glucose gezeigt, wird das Gleichgewicht in sehr kurzer Zeit erreicht. Bzgl. der Drehungskurven vgl. Original. (Journ. biol. Chemistry 95. 699—713. März 1932. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und **Horst Elsner**, *Über die Konstitution der Anhydrofructose von J. C. Irvine und J. W. Stevenson*. Das von IRVINE u. STEVENSON (C. 1930. II. 905) aus Triacetylululin mit HNO_3 erhaltene Triacetylfructoseanhydrid läßt sich durch gleichzeitige Verseifung u. Methylierung mit Dimethylsulfat u. NaOH, dann mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{Ag}_2\text{O}$ in den Trimethyläther eines wahrscheinlich dimolekularen Fructoseanhydrids überführen, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$, $\text{Kp.}_{0,1} 172^{\circ}$, $n_{\text{D}}^{18} = 1,4716$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +19,5^{\circ}$ (Chf.; $c = 1,283$) u. bei der Säurehydrolyse 3,4,6-Trimethylfructofuranose ergab. Die Anhydrofructose von IRVINE u. PATTERSON wird daher trotz ihrer relativ großen Beständigkeit gegen Säuren als Fructofuranose-1,2-anhydrid betrachtet. Es ist jedoch verschieden von dem früher dargestellten Lavan (vgl. SCHLUBACH u. ELSNER, C. 1929. I. 45). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 519—22. 20/4. 1932. Hamburg, Univ.) OHLE.

Albert E. Navez und **Boris B. Rubenstein**, *Die Beeinflussung der Stärkehydrolyse durch Licht*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 1329.) Vff. wiederholen zunächst ihre früheren Verss. über den Einfluß von natürlichem u. plan-polarisiertem Licht auf die enzymat. Stärkehydrolyse mit einer etwas veränderten Versuchsordnung u. beträchtlich höherer Beleuchtungsintensität (267 m-Kerzen). Unterschiede in der Wrkg. der beiden Lichtarten konnten auch jetzt nicht gefunden werden. — Vff. studieren dann den Einfluß von fluoreszierenden Farbstoffen auf die Lichtkr., insbesondere unter Verwendung von Fluorescein. Die Hydrolysegeschwindigkeit im Licht wird dadurch

erhöht. Die Messungsergebnisse sprechen für die Annahme, daß Farbstoff u. Diastase einen lockeren, lichtempfindlichen Komplex bilden, der bei Belichtung als Peroxyd wirkt u. — wahrscheinlich auf oxydativem Wege — einen Hemmungsfaktor der diastat. Zerstört. Besonders wirksam ist Licht desjenigen Spektralbereiches, das zwischen der Absorptions- u. Fluoreszenzzone der benutzten Farbstoffe liegt. (Journ. biol. Chemistry 95. 645—60. März 1932. Cambridge, Univ.) OHLE.

Endre Berner und Rolf Petersen, *Über die sogenannten Hexosane aus Stärke*. (Vgl. C. 1929. II. 1787.) Vff. bestätigen die experimentellen Angaben von PICTET u. Mitarbeitern über die Prodd., die beim Erhitzen von Stärke mit Glycerin entstehen, weisen jedoch nach, daß die niedrige Molekulargröße auch hier durch zähe anhaftendes Glycerin u. A. vorgetäuscht wird. Das wahre Mol.-Gew. des sog. „Hexahexosans“ ergibt sich unter Berücksichtigung dieser Verunreinigungen zu ca. 20 000, das des „Trihexosans“ zu ca. 4500. Ein gewisser Abbau des Stärkemoleküls ist also tatsächlich erfolgt, in noch höherem Maße beim „Monohexosan“, bei dem außerdem noch eine partielle Abspaltung von W. entweder durch alleinige Zers. der Depolymerisationsprodd. oder wenigstens partiell durch Verätherung derselben mit Glycerin bedingt sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 687—93. 4/5. 1932. Trondheim, Techn. Hochschule.) OHLE.

Max Ullmann, Carl Trogus und Kurt Hess, *Zur Kenntnis des α -Dextrins von F. Schardinger*. Die Röntgenbilder von α -Tetraamylose (SCHARDINGERS α -Dextrin) lassen eine weitgehende Verschiedenheit in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Präparate erkennen. Sechs verschiedene Modifikationen konnten mit Sicherheit festgestellt u. ihre Beziehungen zueinander ermittelt werden. Aus der übersättigten wss. Lsg. scheidet sich beim langsamen Eindunsten die Modifikation 3 in großen, derben Krystallen ab, die pro C_6 annähernd $1 H_2O$ enthalten. Durch Trocknen bei $78^\circ/14$ mm (P_2O_5) erhält man die wasserfreie Modifikation 4, die bei Zimmertemp. in feuchter Atmosphäre 1—2 Mol, mitunter sogar mehr H_2O aufnimmt u. dabei das Gitter der Modifikation 3 zurückbildet. — Fällt man die wss. Lsg. der α -Amylose mit A. so kristallisieren sehr dünne, 6-eckige Blättchen der Modifikation 1, die W. u. A. enthalten, annähernd auf $8 C_6$, $8 H_2O$ u. $1 C_2H_5OH$. Durch Trocknen bei $78^\circ/14$ mm (P_2O_5) sind die letzten A.-Reste sehr schwer zu entfernen u. geht das Präparat in die Modifikation 2 über. Diese regeneriert bei Benetzung mit A. oder beim Aufbewahren in Alkoholdampf die Modifikation 1. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus der Modifikation 4 die Modifikation 5, die 11—12% A. enthält, der noch fester gebunden ist wie in der Modifikation 3. Nach 6-std. Trocknen bei $130^\circ/14$ mm (P_2O_5) wurden noch 1,5% A. zurückgehalten. Dabei entsteht die Modifikation 6. Wie diese Unterschiede zu erklären sind, bleibt vorläufig noch offen. Abb. der Krystall- u. Röntgenphotos im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 682—86. 6/4. 1932. Berlin-Dahlem. Kais. Wilhelm-Inst. für Chemie.) OHLE.

W. N. Haworth, *Die Molekülstruktur der Cellulose und der Amylose*. Vf. berichtet über chem. Verss. zur Best. der Kettenlänge der Cellulose u. der aus Stärke dargestellten Amylose. Er geht von Acetylcellulose aus, die er in Ggw. von Aceton in einem Gang vollmethyliert. Die Methylcellulose wird dann bei 0° mit wss. HCl gespalten u. das Gemisch der methylierten Glucosen im Vakuum fraktioniert dest., wobei eine quantitative Aufteilung in 2,3,6-Trimethylmethylglucosid u. 0,55% Tetramethylmethylglucosid gelingt. Unter der Annahme, daß die Tetramethylglucose von einer endständigen C_6 -Gruppe der Cellulose-Kette stammt, berechnet Vf. für die Cellulose ein Mol.-Gew. von 25 000—30 000. — Die gleiche Methode auf Amylose angewandt, ergibt eine Ausbeute von 5% Tetramethylmethylglucosid. Das entspricht einer Kettenlänge von etwa 20 C_6 -Gruppen u. einem Mol.-Gew. von höchstens 4000 für Amylose aus Stärke. (Nature 129. 365. 5/3. 1932. Birmingham, Univ.) DZIENGL.

Hans Pringsheim und Kyle Ward jr., *Über einen neuen Abbau der Cellulose*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1931. I. 928.) Nach 48-std. Kochen von Celluloseacetat mit 1% ig. Benzolsulfonsäure u. darauffolgendem Verseifen erhalten Vff. durch Fällen mit A. aus konz. wss. Lsg. in 90—95% ig. Ausbeute ein Abbauprod. von der Zus. $C_6H_{10}O_5$, Präparat B genannt, das, wenn seine Ursprungsrichtung oberhalb $+65^\circ$ liegt, durch Fraktionieren mit A. stets zu einem Körper $C_6H_{10}O_5$, Präparat C, von der spezif. Drehung $+66$ bis $+69^\circ$ (in W.) umgewandelt werden konnte. Reacetylierung mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid oder mit einer Lsg. von Sulfurylchlorid in Essigsäureanhydrid führt zum Triacetat von $[\alpha]_D$ $+75^\circ$ (in Chlf.), während Celluloseacetat in Chlf. -23° dreht. Präparat C wird durch Hydrolyse mit HCl quantitativ in Glucose gespalten. Es gibt

mit dialysiertem Malzauszug einen schwachen (maximal 10%ig.) fermentativen Abbau. Acetolyt. Verss. führten nicht zu Oktaacetylcellobiose. Durch Methylierung mit CH_3J u. Ag_2O wurde ein *Trimethylderiv.* erhalten, das bei 80° erweicht u. bei 120° schmilzt; es zeigt keine Neigung zu reichlicher Dest. im Hochvakuum. Präparat C wurde der Dialyse in Fischblasen unterworfen. Der durch Füllen mit A. zurückgewonnene Körper, *Präparat D*, zeigt die spezif. Drehung von +88 bis +92° (in W.), gibt ein *Triacetat* von $[\alpha]_D$: +88° (in Chlf.) u. ist durch die Fermente des Malzauszugs nicht mehr spaltbar. — Präparat C, Präparat D u. ihre Acetate zeigen *Röntgendiagramme*, die sich scharf von Cellulose u. Celluloseacetat unterscheiden u. keine Analogie mit einem bisher bekannten Celluloseabbauprod. aufweisen.

Versuche. Es wurden angewandt: ein Primäracetat von KAHLBAUM, eine Triacetylcellulose der I. G. FARBENINDUSTRIE „Agfa“ u. ein drittes Acetat mit 44,4% Acetyl. 10—30 g Acetylcellulose wurden mit der 25-fachen Menge (2% absol. A. enthaltendem) Chlf. übergossen, nach erfolgter Lsg. mit 2,5 g bei 78° über P_2O_5 getrockneter Benzolsulfonsäure auf je 10 g Acetat versetzt u. 48 Stdn. gekocht. Die Verseifung der wasserlöslichen Abbauprod. wurde mit wss. Ammoniak vorgenommen. Tabellar. Wiedergabe der Verss. (Cellulosechemie 13. 65—71. 3/4. 1932. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

C. Trogus, T. Tomonari und K. Hess, Beiträge zur Kenntnis der Lösungsvorgänge organischer Substanzen in nichtwässrigen Flüssigkeiten. I. Nitrocellulose und Aceton. Vff. zeigen, daß sich beim Auflösen von Cellulose bzw. ihren Derivv. 2 Vorgänge abspielen. 1. Verb.-Bldg. von Lösungsm. u. Substanz, 2. Auflösung der gebildeten Verb. Die bessere Lösefähigkeit von Lösungsgemischen erklärt sich dann so, daß die eine Lösungskomponente mit der Substanz die Verb. bildet, die von der anderen Lösungskomponente gel. wird. Die Verss. sind an *Nitrocellulose* durchgeführt, die mit Lösungsm.-Gemischen, deren eine Komponente stets Aceton ist, bei verschiedener Konz. u. Temp. 1—2 Tage geschüttelt wird. Bei jedem Vers. wird die Veränderung des Bodenkörpers bestimmt durch Röntgendiagramm u. Quellung (Ausmessung der Faser u. Mk. mit dem Okularmikrometer), die der fl. Phase durch den Brechungsindex u. die gel. Nitrocellulosemenge. Es zeigt sich nur bei allen Verss., daß bei einer Konz. von ca. 15—25% Aceton ab (die Konz. schwankt je nach der zugesetzten zweiten Fl.-Komponente) der Bodenkörper eine charakterist. Änderung des Röntgenbildes erfährt. Aus dem neuen Diagramm muß gefolgert werden, daß *Trinitrocellulose* mit dem Aceton eine chem. Verb. bildet: *Aceton-Trinitrocellulose I*. Bei der Entstehung dieser Verb. ist die Natur der zweiten Lösungsm.-Komponente (Bzn., einfache homologe Alkohole, einfache aromat. KW-stoffe u. W.) anscheinend ohne Einfluß. — Bei Verwendung von Aceton-W. tritt von 70% Aceton an nicht Verb. I, sondern ein zweites neues Diagramm, das der *Aceton-Trinitrocellulose II* auf. Vermessungsergebnisse der Diagramme siehe Original. Allgemein läßt sich zeigen, daß beide Verbb. temp. u. konz.-abhängig sind in dem Sinne, daß oberhalb 25° (bei Aceton-W. oberhalb 30°) Verb. I, unterhalb 20° (bei Aceton-W. unterhalb 30°) Verb. II auftritt u. daß unterhalb von 15—25% Aceton (bei Aceton-W. unterhalb 60% Aceton) die Verbb. zerfallen unter Regenerierung von *Trinitrocellulose*. Zwischen 20 u. 25° (in Lg.-Aceton) werden Mischdiagramme beider Verbb. I u. II beobachtet. Unterhalb der Grenzkonz. an Aceton werden ebenfalls Mischdiagramme u. zwar zwischen der Verb. u. dem zerfallenen *Cellulosenitrat* beobachtet. — Konstitutionell ist Verb. I ein Deriv. der natürlichen —, Verb. II eins der Hydratcellulose, denn Verb. I gibt wie *Nitrocellulose* selbst bei der Denitrierung natürliche, Verb. II dagegen Hydratcellulose. Die Unters. der Brechungsänderung der fl. Phase in dem Gebiet, in dem noch keine Auflösung der Faser erfolgt, ergibt in Übereinstimmung mit den röntgenograph. Befunden eine Einwanderung von Aceton in die Faser. Es werden in Ggw. von Lg. bis 3 Mol Aceton pro 1 C_6 aufgenommen u. zwar bei 30—35% Aceton. Dieses Verhältnis bleibt konstant bis ca. 50% Aceton, wo innerhalb einer Konz.-Steigerung von nur 0,4% Aceton schlagartig völlige Lsg. erfolgt. In Ggw. anderer Fl.-Komponenten wie der verschiedenen Alkohole u. aromat. KW-stoffe schwankt die maximale Acetonaufnahme zwischen 0,4 u. 2,0 Mol/ C_6 . — Aus der Tatsache, daß Cellulose auch mit anderen Lösungsmm. unter Verb.-Bldg. in Lsg. geht (NaOH unter 18%; Cu-Amminlsg.; Neutralsalzlsgg.) folgern Vff., daß für Cellulose, bzw. ihre Derivv. Verb.-Bldg. notwendige Voraussetzung ihrer Löslichkeit ist. Darüber hinaus glauben sie, daß allgemein bei der Auflösung einer organ. Substanz in einem organ. Lösungsm. Verb.-Bldg. zwischen beiden eine wichtige Rolle spielt, die nur schwerer experimentell zu begründen ist als hier bei dem Cellulosemodell, wo

der Faserverband die Verhältnisse faßbar macht. — Kurven, Tabellen u. Röntgenbilder im Original. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 16. 351—73. April 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) DZIENGEL.

K. Hess, T. Tomonari und C. Trogus, *Beiträge zur Kenntnis der Lösungsvorgänge organischer Substanzen in nichtwässrigen Flüssigkeiten. II. Zur Chemie der Celluloidbildung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. zeigen, daß bei der Celluloidherst. sich abspielende primäre Prozeß in der Bldg. einer chem. Additionsverb. (wahrscheinlichste Faserperiode 41,2 Å) zwischen Nitrocellulose u. Campher besteht. Die Versuchsführung ist ähnlich wie in vorst. Mitt. Stabile Fasern von Trinitroramie werden in Lsgg. von d-Campher in Lg. eingelegt u. die Änderungen des Röntgenbildes in Abhängigkeit von der Campherkonz. bestimmt. Bis zu 40% Campher ändert sich das Diagramm nicht. Neben den Interferenzen der Trinitrocellulose I werden nur die Fl.-Interferenzen der Campherlsg. beobachtet. Zwischen 40—50% Campher tritt neben diesen Interferenzen eine neue auf, u. zwischen 60—80% Campher (Rk.-Dauer 5 Stdn. bei 80° im Thermostaten) ist das Diagramm der Nitrocellulose verschwunden zugunsten des scharfen Röntgenbildes der faserigen Campher-Nitrocellulose-Additionsverb., von den Vff. „Faser-celluloid“ genannt. Für die neue Verb. ergibt sich das Äquivalenzverhältnis aus der Änderung des Brechungsindex der fl. Phase zu mindestens 1 Mol Campher/1 Mol C₆. Ähnliche Unterss. sind von UEDA (C. 1928. I. 3032) durchgeführt. Seine Ergebnisse, daß es sich in den Röntgendiagrammen campherhaltiger Nitrocellulose um eine Superposition der Diagramme von Nitrocellulose u. Campher handelt, erklären sich dahin, daß bei den gewählten Vers.-Bedingungen die Verb.-Bldg. nur unvollständig erfolgt u. der Beobachtung entgeht. Auch die mit steigendem Camphergeh. erfolgende KATZ-TRILLATSche Interferenzwanderung (C. 1931. I. 448. 1930. II. 3749) einer Hauptintensität des techn. Celluloids von $d = 4,4 \text{ \AA}$ bis $d = 5,6 \text{ \AA}$ können Vff. erklären u. zwar durch die Lage der Trinitrocelluloseinterferenz I_1 (4,56 Å) u. die der Hauptinterferenz der Additionsverb. (5,4 Å), die gerade die Grenzen dieser Interferenzwanderung angeben. — Die Unterschiede in den Röntgendiagrammen des techn. Celluloids u. des Faser-celluloids rühren daher, daß in ersterem mit dem Camphergeh. wechselnde Mischungen von Krystalliten der Nitrocellulose u. der Additionsverb. sich im Diagramm überlagern, während Faser-celluloid eine einheitliche Substanz darstellt. Tabellen u. Röntgenbilder im Original. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 16. 374—81. April 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) DZIENGEL.

Tenney L. Davis und Robert C. Elderfield, *Die Bestimmung der Ionisationskonstanten von Guanidin und einigen seiner alkylierten Derivate.* Während schon bekannt war, daß Guanidin eine so starke Base ist wie die Alkalihydroxyde, weiß man über seine Ionisationskonstante nichts Genaueres, noch weniger über den Einfluß von Substituenten auf sie (vgl. OSTWALD, Journ. prakt. Chem. [2] 33 [1886]. 352; BREDIG, Ztschr. physikal. Chem. 13 [1894]. 208; MORELL u. BELLARS, Journ. chem. Soc., London 91 [1907]. 1012; der Wert von VELEY, Journ. chem. Soc., London 93 [1908]. 660, ist sicher unrichtig). Vff. haben festgestellt, daß die Titrationskurve des Guanidins innerhalb der Fehlergrenzen mit der der Kalilauge zusammenfällt. Monoalkyl-, asymm. Dialkyl- u. symm. Trialkylderiv. haben keine wesentlich andere Ionisationskonstante. Nur bei Phenylguanidin wurde erwartungsgemäß ein schwächer basischer Charakter beobachtet. Überraschenderweise sind die symm. Dialkylguanidine beträchtlich schwächere Basen; doch ist die Natur der Alkylgruppen ohne Einfluß. Es wurden folgende Verbb. nach bekannten Methoden dargestellt u. ihre Basenstärke in der üblichen Weise bestimmt: Guanidin, für das von HALL (C. 1931. II. 204) der pK_T -Wert durch Titration in Essigsäure in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Vff. zu 13,5 bestimmt wurde ($K \times 10^{-4}$ sehr groß), Methylguanidin (sehr groß), *N*-Butyl-, *N*-Heptyl-, *N*-Benzyl-, *N*-Piperido-, *N,N*-Dimethyl-, *N,N',N''*-Trimethylguanidin (sehr groß), *N,N'*-Dimethylguanidin (1,95), *N,N'*-Diäthylguanidin (2,00), *N,N'*-Di-*n*-amylguanidin (1,78), Phenylguanidin (5,89). An bisher unbekanntem Salzen dieser Verbb. haben Vff. die folgenden dargestellt: *n*-Butylguanidinsulfat, aus Methanol-Butylalkohol F. 206°, Nitrat aus A. F. 69°, Pikrat aus A.-W. F. 154,5°, *n*-Heptylguanidinsulfat, aus A.-Ä. F. 244° (Zers.), Nitrat, aus W. F. 86°, Pikrat, aus A.-W. F. 140,5°, Benzylguanidinsulfat, aus Methanol F. 204°, Nitrat, aus W. F. 165°, Pikrat, aus A. F. 185,5°, Piperidoguanidinnitrat, aus W. F. 154° (Zers.), *N,N'*-Dimethylguanidinsulfat, aus A.-W. F. 264,5° (Zers.), Nitrat, aus W. F. 68°, *N,N',N''*-Diäthylguanidinsulfat, aus A.-Ä. F. 234—235° (Zers.), *N,N'*-Di-*n*-amylguanidinsulfat, aus A.-Ä. F. 190 bis 191° (Zers.), Pikrat, aus Bzl. F. 108°, *N,N',N''*-Trimethylguanidinsulfat, aus A.-Ä.

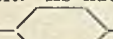
F. oberhalb 345°, *Nitrat*, aus A. F. 276°, *Pikrat*, aus A.-W. F. 214,5°, *Benzylguanidindicarbonat*, aus W. dicke Nadeln. — Es wird die Darst. von *n-Heptylamin*, Kp. 155 bis 158°, aus *n-Heptylbromid* u. NH_3 -Gas in Methanol beschrieben. Nebenher entsteht *Di-n-heptylamin*, Kp. 270—275°, u. eine Spur *Tri-n-heptylamin*. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1499—1503. April 1932. Cambridge, Massachusetts, Inst. of Technology. Research Labor. of Organic Chemistry.) BERGMANN.

Alan W. C. Menzies und **D. A. Lacoss**, *Allotropie des flüssigen Benzols*. Fl. Benzol hat bei etwa 40° einen Übergangspunkt; die spezif. Volumen-Temp.-Gerade hat bei 36° einen Knick (Werte von S. YOUNG, Journ. chem. Soc., London 55 [1889]. 504), die Brechungsexponenten-Temp.-Gerade bei 43° (PARKER u. THOMPSON, C. 1922. III. 874), die F.-Druck-Gerade bei 51° (PUSCHIN u. GREBENSCHTSCHIKOW, C. 1925. I. 328), die DE.-Temp.-Gerade bei 42° (STOOPS, Dissert. Princeton 1929), die spez. Wärme-Gerade bei 44° (RICHARDS u. WALLACE, unpublizierte Verss.; TRÉHIN, C. 1922. III. 108; nicht nach WILLIAMS u. DANIELS, C. 1924. II. 1664), die log. Viscosität- $1/T$ -Gerade bei 30° (THORPE u. RODGER, Trans. Roy. Soc. Serie A. 185 [1894]. 522) u. die log Dampfdruck- $1/T$ -Gerade bei 45,8°. (Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. 18. 144—47. Febr. 1932. Princeton, Univ. Frick Chemical Labor.) BERGMANN.

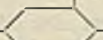
L. M. F. van de Lande, *Über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Derivate des m-Dichlorbenzols*. Im Anschluß an die Unterss. von KRAAY (C. 1931. I. 261) u. DE CRAUV (C. 1931. II. 2861) über Derivv. des o- u. p-Dichlorbenzols untersucht Vf. 14 Derivv. des m-Dichlorbenzols auf ihr Verh. gegen Na-Methylat. — *2,4-Dichlornitrobenzol* wurde aus m-Dichlorbenzol, dieses aus m-Chloranilin oder 2,4-Dichloranilin gewonnen. — *2,4-Dichlorbenzolsulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$. Aus m-Dichlorbenzol mit 12% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure. F. 86°. Das Ba-Salz kristallisiert mit 1 Mol. W. Das K-Salz gibt mit Thionylchlorid 1,2,4-Trichlorbenzol. — *2,4-Dichlorbenzophenon* (F. 48°) wurde nach BÖESEKEN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27 [1908]. 15), *2,4-Dichloranilin* (F. 63°) aus Acetanilid durch Chlorieren u. Verseifen, *2,4-Dichlorbrombenzol* (F. 25°) nach HURTLEY (Journ. chem. Soc., London 79 [1901]. 1297) aus 2,4-Dichloranilin, *2,4-Dichlorjodbenzol* (Kp. 259—261°) nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. 332 [1904]. 55) analog dargestellt. — *2,4-Dichlorfluorbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{FCl}_2$. Aus 2-Chlor-4-amidofluorbenzol (dieses aus 2-Chlor-4-nitrofluorbenzol, RINKES, Chem. Weekbl. 11 [1914]. 953, mit Titanchlorür nach HÜFFER, C. 1921. III. 1008) nach SANDMEYER oder aus 2,4-Dichloranilin über das Borfluorid. Kp. 172—174°, F. —13,8 bis —13,2°. — *2,4-Dichlorbenzonitril*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NCl}_2$. Nach der Methode von HOLLEMAN u. BORNWATER (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 31 [1912]. 228) aus 2,4-Dichloranilin, F. 60°. — *2,4-Dichlorotoluol*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2$. Aus p-Nitrotoluol über 2-Chlor-4-nitrotoluol (F. 64°) u. 2-Chlor-4-aminotoluol (Kp. 237—239°; F. 26°). Kp. 196—197°. — *2,4-Dichlorbenzaldehyd* (F. 72°) wurde nach ERDMANN u. SCHWECHTEN (LIEBIGS Ann. 260 [1890]. 68), *2,4-Dichlorphenol* (F. 45°) nach HOLLEMAN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37 [1918]. 96), *1,2,4-Trichlorbenzol* (F. 16,5°) aus 2,4-Dichlorphenol dargestellt. *2,4-Dichlorbenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. Aus dem Nitril, aus 2,4-Dichlorotoluol über 2,4-Dichlorbenzotrichlorid oder aus 2,4-Dichlorbenzaldehyd nach CANNIZZARO. F. 163—164°. — *2,4-Dichlorbenzylalkohol*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_2$. Neben dem vorigen aus dem Aldehyd. Aus PAE. F. 59,5°. — *2,4-Dichlornitrosobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCl}_2$. Aus 2,4-Dichlornitrobenzol über das Hydroxylaminderiv. (F. 43,5°) durch Oxydation mit Bichromat. F. 41,9°. — *2,2',4,4'-Tetrachlorazoxybenzol*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_4$. Aus dem 2,4-Dichlorphenylhydroxylamin an der Luft. Aus A. F. 126—127°. — 2,4-Dichlornitrobenzol tauscht mit Na-Methylat das 2-ständige Chlor aus (DE MOVY, Rec. trav. chim. Pays-Bas 35 [1916]. 15), 2,5-dichlorbenzolsulfonsaures Na teils das eine, teils das andere gegen Hydroxyl; denn das Prod. ließ sich in 3-Chlor-4,6-dinitrophenol (F. 90°) überführen. 2,4-Dichlorbenzophenon gab nichts Identifizierbares, 2,4-Dichloranilin blieb unangegriffen. 2,4-Dichlorbrombenzol gibt neben etwas 2,4-Dichlorphenol 3-Chlor-6-bromphenol, das folgendermaßen synthetisiert wurde: *4-Chlor-2-nitrobrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBrCl}$. Aus 4-Chlor-2-nitroanilin (F. 116°), dieses aus seinem Acetylderiv. (aus A. orangefarbene Nadeln, F. 104°; Darst. aus dem 4-Chlor-2-nitroacetanilid, HEINEKEN, Rec. Trav. chim. Pays Bas 34 [1915]. 207), F. 69—70°. — *3-Chlor-6-bromanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NClBr}$. Aus dem vorigen mit Eisen u. Salzsäure. Aus PAE. Nadeln, F. 38°. — *3-Chlor-6-bromphenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OClBr}$. Aus dem vorigen durch Diazotieren u. Verkochen. Aus PAE. F. 63°. *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClBr}$, aus A. F. 71°. — 2,4-Dichlorjodbenzol gab mit Na-Methylat 1. m-Dichlorbenzol, Kp. 170—175°, 2. Ausgangsmaterial, 3. m-Chlorphenol, Benzoylderiv., C_{13}H_9 .

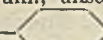
O_2Cl , F. 69,5—70,5° (rein 71°), 4. 2,4-Dichlorphenol, Benzoylderiv. F. 94—96°, 5. das Benzoylderiv. von 3-Chlor-4-jodphenol (?), F. 59,5—60°. Die Substanz ist jedenfalls nicht das Benzoylderiv. von 3-Chlor-6-jodphenol, das über folgende Stufen synthetisiert wurde: 4-Chlor-2-nitranilin, 4-Chlor-2-nitrojodbenzol (F. 63°), 3-Chlor-6-jodanilin, C_6H_4NClJ , aus PAc. F. 40—41°, 3-Chlor-6-jodphenol, C_6H_4OClJ , Kp. oberhalb 200° (Zers.), Benzoylderiv., F. 87,0—87,7°. — 2,4-Dichlorfluorbenzol gab mit Na-Methylat 2,4-Dichlorphenol, 2,4-Dichlorbenzonitril fast ausschließlich 2,4-Dichlorbenzoesäure, 2,4-Dichlorphenol blieb unangegriffen, u. 2,4-Dichlorbenzaldehyd erlitt nur CANNIZZAROSCHE Rk. 2,4-Dichlortoluol lieferte 3-Chlor-o-kresol, F. 72—74° (ZINCKE, LIEBIGS Ann. 417 [1918]. 207) u. wenig 3-Chlor-p-kresol, C_7H_7OCl , F. 54°, das auch aus 2-Chlor-4-amidotoluol dargestellt wurde, 2,4-Dichlorbenzoesäure vorwiegend 2-Chlor-4-oxybenzoesäure, F. 159°, u. etwas 4-Chlor-2-oxybenzoesäure, F. 211° (HODGSON u. JENKINSON, C. 1927. II. 1560). 2,4-Dichlornitrosobenzol ging mit Methylat in die Azoxyverb. über (s. oben), 1,2,4-Trichlorbenzol in 2,5-Dichlorphenol u. etwas von seinem Methyläther. — Es wurde das freigesetzte Chlor (in % der Elimination eines Cl-Atoms) in den sieben nach den wiedergegebenen qualitativen Verss. aussichtsreichen Fällen quantitativ bestimmt, u. zwar nach 3-stündigem Erhitzen auf 183°. 2,4-Dichlortoluol 10,6%, 2,4-Dichlorjodbenzol 29,3° (z. T. tritt Red. ein!), m-Dichlorbenzol 38,9%, 1,2,4-Trichlorbenzol 69,5%, 2,4-Dichlorbrombenzol 70,2%, 2,4-Dichlornitrobenzol 74,8%, 2,4-Dichlorbenzoesäure 97,4%, 2,4-Dichlorbenzolsulfonsäure 103,5%. Beim 2,4-Dichlorbrombenzol traten 23,4% Brom, bei der Jodverb. 58,5% Jod aus. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 98—113. 15/1. 1932. Amsterdam, Organ.-chem. Labor. d. Univ.)

BERGMANN.

Ralph A. Jacobson, Hochpolymere Verbindungen aus Benzylchlorid und verwandten Substanzen. Bldg. eines unl. KW-stoffs aus Benzylchlorid haben mit $AlCl_3$ bzw. Kupfer-Zinkpaar bereits FRIEDL u. CRAFTS (Bull. Soc. chim. France [2] 43 [1885]. 53) bzw. GLADSTONE u. TRIBE (Journ. chem. Soc., London 47 [1885]. 448) beobachtet. Außerdem entsteht — wie schon wiederholt beobachtet wurde — auch ein l. Harz. Vf. stellt fest, daß $AlCl_3$ ein unschmelzbares, unl. amorphes Prod. der Formel $(C_7H_6)_x$ u. — bei Verwendung von 0,005 Mol. $AlCl_3$ pro Mol. Benzylchlorid, die schon in wenigen Minuten durchreagieren — zu 40% davon ein l., braunes Harz liefert, das bei 70—85° weich wird u. schmilzt u. — in verschiedenen Präparaten — ein Mol.-Gew. (in Bzl.; ebullioskop.) von 1260—2250 zeigte. Mit der zehnfachen $AlCl_3$ -Menge steigt die Menge an unl. Verb. auf Kosten des Harzes; mit 0,004 Mol. $FeCl_3$ entsteht — bei langsamem Rk.-Ablauf — vorwiegend letzteres. Mit $SnCl_4$ entsteht in noch langsamerer Rk. nur das l. Harz, das hier Mol.-Gew. 1300—1500 zeigte u. ausnahmsweise etwas Chlor enthält. Es hat gleichfalls die Formel $(C_7H_6)_x$. Wahrscheinlich besteht es aus lauter -CH₂-Resten, wobei im wesentlichen die

p-Stellung in Rk. tritt, wahrscheinlich nur gelegentlich auch die o- u. m-Stellung. Das unl. Polymere dürfte dreidimensionale Struktur haben (wie Bakelit C). Oxydation mit Permanganat trat nicht ein, ebenso nicht mit K-Bichromat. Salpetersäure gab mit dem Harz zwar eine N-haltige Verb., in der aber keine Nitrogruppen nachgewiesen werden konnten. CrO_3 in sd. Eg. führte zu Prodd. etwa der Struktur $(-C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO-)_x$, doch konnten die CO-Gruppen nicht nachgewiesen werden, Brom zu einer Substanz, die pro 2 C_7H_6 ein Bromatom aufgenommen hatte. — p-Brombenzylchlorid gibt mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff im wesentlichen ein unl. Polymeres, mit $FeCl_3$ ein l. Harz vom Mol.-Gew. 2000—2600, also aus 12—15 Resten C_7H_5Br be-

stehend, die zu Ketten -CH₂- angeordnet sein dürften (vgl. BÖESEKEN,

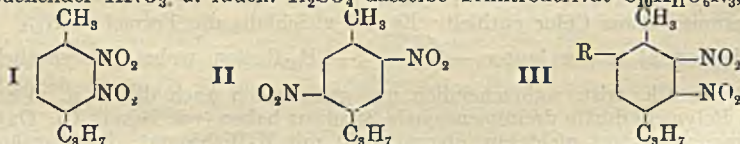
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 20 [1904]. 100). Oxydation greift nicht an, Brom wird aufgenommen, u. zwar pro C_7H_5Br 1 Atom davon. — Aus p-Dibrombenzol u. Na in Ä. entsteht ein Polymeres mit 19,5%, in Toluol ein solches mit 12,7% Halogen. Sie bestehen wahrscheinlich aus Ketten von Phenylengruppen, deren Endvalenzen durch Brom besetzt sind. Die beiden Prodd. können als $C_{48}H_{32}Br_2$ u. $C_{64}H_{56}Br_2$ formuliert werden (vgl. GOLDSCHMIDT, Monatsh. Chem. 7 [1886]. 42). Aus p-Xylylendibromid entstand mit Natrium ein unl., unschmelzbares Polymeres $(C_8H_8)_x$, das aus Ketten mit den Bausteinen -CH₂- bestehen dürfte. Mit Magnesium wurde ein Körper mit ähnlichen Eigg., aber 4,72% Brom erhalten, was für eine Formel $C_{24}H_{18}$

H₂₄₈Br₂ sprechen würde. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 1513—18. April 1932. Wilmington, Delaware, E. I. Du Pont De Nemours and Co.) BERGMANN.

J. Newton Friend, *Die Molekularrefraktion von Nitrobenzol*. An einem reinen Präparat von Nitrobenzol stellt Vf. fest, daß die Temp.-Abhängigkeit der D. der Substanz zwischen 6,6 u. 29,6° durch die Gleichung $d = 1,2233 - 0,00098 t$ wiedergegeben werden kann, was mit den Daten von TYRER (Journ. chem. Soc., London **105** [1914]. 2544) u. von MESSY, WARREN u. WOLFENDEN (C. **1932**. I. 2297) im Einklang steht. Ebensovienig wie bei der D. konnte eine Diskontinuität, wie sie MAZUR bei der DE., der Erhitzungskurve u. der D.-Temp.-Kurve für 9,5° angegeben hat (C. **1931**. I. 1417. 1931. II. 987. 1259. 3189) bei der Molekularrefraktion aufgefunden werden, die zwischen 6,4 u. 20,6° gemessen wurde, u. zwar für die D-Linic. Als Molekularrefraktion wird der Ausdruck von GLADSTONE u. DALE verwendet. Die Befunde von MAZUR sind unerklärt. (Nature **129**. 471—72. 26/3. 1932. Birmingham, Technical Coll.) BERGMANN.

K. Brand und **F. Strache**, *Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen*. 13. Mitt. über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen. (12. vgl. C. **1931**. II. 2145.) Es wurde die genaue Ermittlung der p_H-Werte, die sich in den CaCl₂- u. NH₄Cl-Lsgg. bei der Red. von Nitroverb. mit Zn-Staub (vgl. BRAND u. MODERSOHN, C. **1929**. I. 236) ausbilden, versucht. Potentiomet. Messungen gaben, auch nach Filtration u. Ausäthern, keine genauen u. reproduzierbaren Werte. Immerhin konnte gezeigt werden, daß der Wasserstoffexponent mit der Red.-Dauer abnimmt. Unter anderem wurde gefunden, daß Anilin den p_H einer 1/2-mol. CaCl₂-Lsg. von 7,35 auf 5,1—5,5 herabsetzt. — Colorimet. Messungen mit Thymolphthalein, Alizaringelb R u. dem Universalindicator „Merck“ an CaCl₂-Lsgg. ergaben Werte von p_H > 10,6 bis 11,6. Die Red.-Fl. kann mithin etwa die Alkalität einer 0,01-n. Lauge annehmen. — In NH₄Cl-Lsgg. wurde potentiomet. ein p_H von 7,9, colorimet. eins von ca. 8,4 gefunden. — Ein in einem U-Rohr befindliches Zn-Pt-Element in alkoh. CaCl₂-Lsg., dessen Pt-Elektrode von Wasserstoff umspült wurde, zeigte bei Kurzschluß keinen Umschlag an zugesetztem Phenolphthalein. Würde aber Luft eingeblasen, oder gar in den durch einen Wattebausch abgetrennten Pt-Elektrodenraum Nitrobenzol gebracht, so trat Rotfärbung auf; ein Zeichen für das Auftreten von Hydroxylionen entsprechend: $\text{Pt} \cdot 4\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix} + 4\text{OH}^-$. (Journ. prakt. Chem. [2] **133**. 355—64. 30/4. 1932. Marburg, Pharmaz.-chem. Inst.) BERSIN.

Erik Ehrnrooth, *Beitrag zur Kenntnis der Nitroderivate des p-Cymols*. (Vorläufige Mitt.) Aus o-Dinitrocymol (I) u. aus p-Dinitrocymol (II) entsteht bei der Nitrierung mit rauchender HNO₃ u. rauch. H₂SO₄ dasselbe Trinitroderivat C₁₀H₁₁O₆N₃, Nadeln



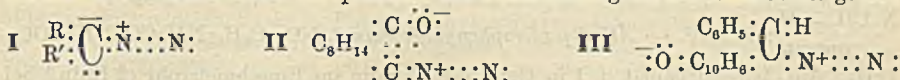
(aus A.), F. 124—125° (identisch mit dem von ALFTHAN u. B. ASCHAN, Suomen Kemistilehti **27**. 92 [1918] erhaltenen Prod.). Durch direkte Nitrierung von 2,6-Dinitrocymol ist die Trinitroverb. nicht erhältlich. Vf. beweist die Struktur der Trinitroverb. als 2,3,6-Trinitrocymol (III, R = NO₂), indem er in 2,3-Dinitro-6-amino-cymol (III, R = NH₂) durch Diazotieren u. Behandeln mit NaNO₂ bei Ggw. von Cuprocuprisulfid die Aminogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt. (Suomen Kemistilehti **40**. 142—43. 1931. Helsingfors, Univ.) WILLSTAEDT.

Tokuo Yaginuma und **Kentaro Hayakawa**, *Die Gleichgewichte der Systeme von Anilin, Mono- und Diäthylanilin*. Aus dem Studium der FF. der Zweistoffgemische der in der Überschrift genannten Amine (untersucht wurde im Intervall zwischen 0° bis ~ — 112°) ergab sich die Möglichkeit zur Aufstellung eines Diagrammes, das die Zus. eines unbekanntem Gemisches auf Grund seines F. angibt. Ist dieser F. (z. B. bei Ggw. von viel Monoäthylanilin) nicht direkt bestimmbar, so läßt sich durch Hinzufügen einer bestimmten Menge eines der anderen Aniline der F. in ein bestimmbares Gebiet rücken. — Die Schmelzwärmen von Anilin u. Diäthylanilin ließen sich aus den Daten annähernd richtig berechnen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 117B—118B. März 1932. Tokio, Chem. Lab. d. Nippon Daigaku.) BERSIN.

M. Battagay, **H. Silberman** und **J. Fischer**, *Über o,o'-Ditolylamin*. Im Gegensatz zu bisherigen Angaben (zuletzt WIELAND u. SÜFFER, LIEBIGS Ann. **392**. [1912].

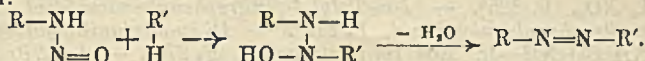
176) ist o,o'-Ditolylamin keine Fl., sondern nach seiner Reinigung durch Destillation (Kp.₂₃ 192°) eine wohlkristallisierte, bei 52—53° schmelzende Substanz. Vff. erhielten es nach dem Verf. von LAIRE, GIRARD u. CHAPOTEAUT (Compt. rend. Acad. Sciences 63 [1866]. 92) aus o-Toluidin u. seinem Chlorhydrat durch je 10-std. Erhitzen auf 260—270, 270—280 u. 280—300°. Nitrosylsulfat gibt mit der Lsg. in konz. Schwefelsäure Violettfärbung. Benzoylierung tritt erst beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 200—210° ein. Benzoylverb., C₂₁H₁₉ON, aus A. F. 104—105°. Acetylverb., C₁₆H₁₇ON, aus A. F. 89—90°, entsteht gleichfalls erst beim Kochen mit Acetanhydrid. (Chim. et Ind. 27. Sond.-No. 3 bis. 525—26. März 1932.) BERGMANN.

William A. Noyes und Erich Meitzner, *Die Struktur der aliphatischen und alicyclischen Diazoverbindungen*. Wenn man die — bekanntlich in opt.-akt. Form erhältlichen — Diazoverbb. entsprechend der Formulierung der Diazoniumsalze gemäß



I mit semipolarer Doppelbindung auffaßt, erscheint es möglich, von dem relativ beständigen (+)-Diazocampher zwei Isomere darzustellen. Ausgehend vom (+)-Campher wurden die zwei möglichen Amino-(+)-campher durch fraktionierte Krystallisation der Oxalate gewonnen. Sie führten aber nur zu ein u. derselben Diazoverb. Das wird mit Formel II erklärt, in der das C-Atom der Diazogruppe durch eine Kovalenz mit dem des Carbonyls verknüpft ist. Für diese Auffassung spricht, daß RAY (unveröffentlicht) das Oxynaphthylphenyldiazomethan opt.-akt. gewinnen konnte (Formel III). (Chim. et Ind. 27. Sond.-No. 3 bis. 507. März 1932.) BERGMANN.

Egbert Möhlau, *Über den Reaktionsmechanismus der Diazoniumsalze und Antidiazotate bei der Bildung von Azofarbstoffen*. Bei der Farbstoffbdg. mit Diazoniumsalzen sind nur diese bzw. die freien OH-Verb. an der Farbstoffbdg. beteiligt, nicht jedoch die Diazotate. Bei der Farbstoffbdg. mit anti-Diazotaten, deren Lsgg. gewöhnlich stark alkal. sind, muß bis zu schwach alkal. bzw. neutraler Rk. abgestumpft werden. Das führt Vf. darauf zurück, daß die mit den Antidiazotaten im Gleichgewicht stehenden Antidiazohydrate in Wirklichkeit kuppeln. In alkal. Lsg. ist dann nämlich das Gleichgewicht weitgehend auf die Seite der Antidiazotate verschoben. Primäres Nitrosamin, das, wenn auch langsam, gleichfalls kuppelt, könnte es nach dem Schema tun:



Bei Ggw. solcher Salze, die aus einer starken Säure u. einer schwachen Base entstehen, können die Diazotate, bei höherer Temp. besonders leicht, in Diazoniumhydroxyde übergehen, die dann bevorzugt kuppeln würden. (Chem.-Ztg. 56. 305—06. 16/4. 1932. Dresden.) BERGMANN.

C. W. van Hoogstraten, *p-Nitrophenylisocyanat als Reagens für Alkohole und Aminverbindungen*. Es wurde die Zers.-Geschwindigkeit von Phenylisocyanat durch W. untersucht, die nach: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO} + \text{CO}_2$ verläuft. Die Rk. scheint monomolekular zu sein. In 5 Min. sind bereits 70% umgesetzt. Rk.-Konstante im Mittel 0,26. — Beim Eintragen von W. in eine Lsg. von p-Nitrophenylisocyanat, C₇H₅N₂O₃ (I), F. 57°, in Aceton wird unter heftiger CO₂-Entw. sofort Di-p-nitrophenylharnstoff, C₁₃H₁₀O₅N₄ (sublimiert bei 310°) gebildet. I konnte in 70—80%ig. Ausbeute nach VITENET (Bull. Soc. chim. France [3] 21 [1899]. 586) dargestellt werden. In einigen Fällen wurde als Nebenprod. p-Nitrophenylcarbamyldchlorid, C₇H₅O₃·N₂Cl, erhalten, das auch aus I u. HCl in Bzl. entsteht. Die Darst. von 2,4-Dinitrophenylisocyanat nach der obigen Methode gelang nicht. — Während trockene Lsgg. von I in Ä. u. Bzl. sehr stabil sind, bewirkt Pyridin sofortige Polymerisation. Das mikrokristalline Polymere sublimiert bei 340°, zeigt in Pyridin ebullioskop. ein Mol.-Gew., das zwischen dem einfachen u. doppelten liegt, reagiert nicht mit W. u. gibt bei 7-std. Erhitzen mit Ä. auf 120° p-Nitrophenylcarbaminsäureäthylester. — Durch Einw. von K-Acetat auf I wurde ein bis 360° unschmelzbares, gelbes, kristallines Prod. erhalten. — Eine tabellar. Zusammenstellung gibt Aufschluß über die neu dargestellten Verb. aus I u. Alkoholen, Aminen, sowie Hydrazinen. Schließlich wird der Gang der FF. in einigen homologen Reihen graph. dargestellt, sowie auf die Vorzüge von I als Reagens für Alkohole u. Amine hingewiesen.

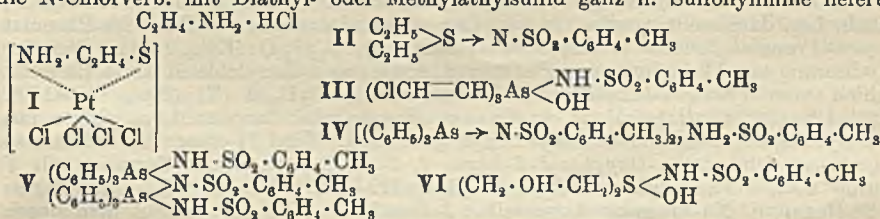
Versuche. p-Nitrophenylcarbaminsäureester des: Octylalkohols, F. 111°; Decyl-

alkohols, F. 117°; Dodecylalkohols, F. 117°; Stearylalkohols, F. 115°; Oleinalkohols, F. 85—91°; Benzylalkohols, F. 157°; Diphenylcarbinols, F. 150°; Benzoin, F. 183°; Hydroxymethylfurfuraldehyds, F. 187°; Glykols (Diester), F. 236°; Glycerins (Triester), F. 216°; Phenols, F. 161°; Resorcins (Diester), F. 232°. — *Symm. p-Nitrophenyl-äthylharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCONHCH}_2\text{CH}_3$. Aus Äthylamin, F. 158°. — *Symm. p-Nitrophenyl-n-propylharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CN}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus n-Propylamin, F. 151°. — *Symm. p-Nitrophenyl-n-butylharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$. Aus n-Butylamin, F. 146°. — *N-p-Nitrophenyl-N'-dimethylharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, F. 221°. — *N-p-Nitrophenyl-N'-diäthylharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 162°. — *N-p-Nitrophenyl-N'-di-(n-propyl)-harnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, F. 130°. — *N-p-Nitrophenyl-N'-dipiperidylharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_5$, F. 164°. — *N-p-Nitrophenyl-N'-pyrrolharnstoff*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}$, F. 280°. — *Äthyl-p-nitrophenylallophanat*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus Äthylcarbamat u. I in Ggw. von Pyridin im Einschmelzrohr (2 Stdn.) bei 100°, F. 202°. — *1-p-Nitrophenylhydantoin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Glykokoll-K u. I, F. 200°. Daraus durch Kochen mit 20%ig. HCl *1-p-Nitrophenylhydantoin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2$, F. 244°. — *1-p-Nitrophenylhydantoinäthylester*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, F. 168°. — *1-p-Nitrophenyl-4-methylhydantoin-säure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Aus Alanin, F. 174°. — *1-p-Nitrophenyl-3-methylhydantoin-säure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Sarkosin, F. 161°. — *1-p-Nitrophenyl-4-isobutylhydantoin-säure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Aus Leucin, F. 181°. — *1-p-Nitrophenyl-4-dimethylhydantoin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Aus d-Aminoisobuttersäure, F. 176°. — *1-Phenyl-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Aus Phenylhydrazin, F. 211 bis 213°. — *1-p-Bromphenyl-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, F. 210°. — *1,4-Di-p-nitrophenylsemicarbazid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, F. 246°. — *1-o-Tolyl-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, F. 225°. — *1-m-Tolyl-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, F. 207°. — *1-p-Tolyl-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, F. 212°. — *Di-(p-nitroanilinoformyl)-hydrazin*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2$. Aus Hydrazinhydrat, F. 276°. — *4-p-Nitrophenylsemicarbazid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Aus Hydrazin, F. 186—187°. — *Benzaldehyd-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem vorigen mit Benzaldehyd, F. 226°. — *Aclon-4-p-nitrophenylsemicarbazid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, F. 237°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 414—33. 15/4. 1932. Leiden, Univ.)

BERSIN.

Frederick George Mann, *Die Polarität der koordinativen Bindung*. 1. Mitt. *Die Konstitution der Arsinimine*. Die Tatsache, daß Tetrachlor-(β, β' -diaminodiäthylsulfidmonohydrochlorid)-platin (I) in opt. Antipoden zerlegt werden kann (MANN, C. 1931. I. 1265), kann entweder durch die Annahme einer koordinativen Bindung zwischen S u. Pt (wie in den Sulfoxyden) oder durch die Annahme einer Singulettbindung erklärt werden, welche letztere gleichfalls bei fester Lage im Raume die Verb. asymmetr. erscheinen läßt (vgl. SUGDEN, C. 1929. I. 2962). Zur Entscheidung zwischen beiden Auffassungen können Paraohormmessungen dienen. Vf. untersucht zunächst die Faktoren, die die Polarität der koordinativen Bindung beeinflussen; denn während Sulfoxyde polar genug sind, um Säuren zu addieren, tut das z. B. das aus Diäthylsulfid u. Chloramin T erhaltliche (MANN u. POPE, C. 1922. III. 603) Diäthylsulfin-p-toluolsulfonylamin (II) nicht, obwohl solche Verbb. in opt. Antipoden zerlegt werden können (CLARKE, KENYON u. PHILLIPS, C. 1927. I. 2646). Auch Tri-p-tolylarsinoxyd hat eine stark polare As \rightarrow O-Bindung, u. da aus β, β', β'' -Trichlortrivinylarsin mit Chloramin T eine Verb. (F. 122—123°) entsteht, der Formel III zugeschrieben wurde (MANN u. POPE, C. 1923. I. 403; das W. gibt mit CaC_2 keine Gasentw.), wurde angenommen, daß primär gebildetes Arsinimin nachträglich W. addiert — wie es in dem bekanntlich 3 Moll. H_2O enthaltenden Chloramin T stets zur Verfügung steht —. Die Struktur der Verb. hat Vf. jetzt so bewiesen, daß er sie aus β, β', β'' -Trichlortrivinylarsinoxyd u. p-Toluolsulfamid darstellte. Dasselbe gilt für Tri-o-, Tri-m- u. Tri-p-tolylarsin, die

mit Chloramin T dieselben Tritolyarsinoxy-p-toluolsulfonamide geben, die auch aus den Arsenoxyden oder Arsindihydroxyden mit p-Toluolsulfamid erhalten werden. Vf. hält aber für wahrscheinlicher, daß Chloramin T die Olefine erst zu Arsenoxyden oxydiert, die dann das (saure) Toluolsulfamid addieren. Es scheint zuerst überraschend, daß Chloramin T S-Verbb. nicht zu Sulfoxyden in analoger Weise oxydiert; Vf. fand aber, daß das Phenylanalogon des Chloramins T, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NNaCl \cdot 3H_2O$, viele Sulfide wirklich in Sulfoxyde verwandelt. Noch beweisender für die neue Auffassung ist, daß manche Arsine mit Chloramin T Arsenoxyde geben, die in diesen Fällen p-Toluolsulfamid nicht oder nur so locker addieren, daß schon mit W. Dissoziation eintritt, u. zwar scheint das stets bei Methylgruppen enthaltenden Arsenen der Fall zu sein. So gab Phenyl dimethylarsin u. Phenyl- β -phenyläthylmethylarsin nur ein Arsenoxyd, hingegen Phenyl diäthylarsin n. Phenyl diäthylarsinoxy-p-toluolsulfamid. Da sich auch aus (o- u. p-Carboxyphenyl)-methylphenylarsin nur Arsenoxyd bildete, konnte die Frage nicht untersucht werden, ob Trialkylarsinoxysulfonamide mit drei verschiedenen Alkylgruppen in opt. Antipoden zerlegbar sind. Tribenzylarsin gab mit Chloramin T ein Gemisch des Arsenoxyds u. von Dibenzylarsonsäure. — Die erhaltenen Arsenoxydsulfonamide zeigen erwartungsgemäß nur schwache Ionisation in Lsg., im wesentlichen tritt Dissoziation in die Komponenten ein (wie Mol.-Gew.-Best. in Chlf. u. Toluol zeigten). Durch Pikrinsäure wird der Rest $-NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ durch $-O \cdot C_6H_5 \cdot (NO_2)_3$ ersetzt; Natronlauge zerlegt in Arsenoxyd u. p-Toluolsulfamid. Für die früher als IV formulierte Verb. aus Triphenylarsin u. Chloramin T wird jetzt Formel V angenommen, da die Verb. schon mit k. Natronlauge in Triphenylarsinoxyd u. p-Toluolsulfamid zerfällt, so daß wahrscheinlich auch hier zuerst ein Arsenoxydtoluolsulfamid entsteht, von dem sich zwei Moll. mit Toluolsulfamid zu V vereinigen. Mit $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NNaCl$ entsteht aus Triphenylarsin n. Triphenylarsinoxybenzolsulfamid. — β, β' -Dioxydiäthylsulfid gibt mit Chloramin T eine Verb., in der es $NSO_2 \cdot C_7H_7$ u. H_2O aufgenommen hat. Da die Verb. mit Calciumcarbid kein Acetylen entwickelt, wird ihr Formel VI zugeschrieben. Es gelang jedoch nicht, aus β, β' -Dioxydiäthylsulfoxyd u. p-Toluolsulfamid dasselbe Prod. zu erhalten; überraschenderweise gibt Dioxydiäthylsulfid mit Benzolsulfochloramidnatrium das Sulfoxyd u. Benzolsulfamid, während die N-Chlorverb. mit Diäthyl- oder Methyläthylsulfid ganz n. Sulfonylimine liefert.



Versuche. *Tri-p-tolyarsinoxy-p-toluolsulfamid*, $C_{28}H_{30}O_3NSAs$. Aus Tri-p-tolyarsin u. Chloramin T in absol. A. oder aus Tri-p-tolyarsindihydroxyd (MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 321 [1902]. 202) in Bzl. Aus Bzl. F. 137—138°. Als Mol.-Gew. wurde gefunden (ber. 517) in Aceton 342; 368, in Acetonitril 215; 225, in Chlf. 318; 320, in Toluol 496; 543. Mol. Leitfähigkeit in A. bei 18° 0,0508. — *Tri-p-tolyarsinoxy-pikrat*, $C_{27}H_{24}O_8N_3As$. Aus dem vorigen mit Pikrinsäure in A. Gelbe Nadeln aus A., F. 184 bis 185° (Zers.). — *Tri-m-tolyarsinoxy-p-toluolsulfamid*, $C_{28}H_{30}O_3NSAs$. Darstellungsweisen wie oben. Aus Bzl. F. 140—142°. Mol.-Gew. in Aceton 311; 350, in Acetonitril 246; 271; 273, in Chlf. 335; 339; 338, in Toluol 472, 546. Mol. Leitfähigkeit in A. (18°) 0,0815. — *Tri-o-tolyarsinoxy-p-toluolsulfamid*, $C_{28}H_{30}O_3NSAs$. Analog aus Tri-o-tolyarsin (BURROWS u. TURNER, Journ. chem. Soc., London 117 [1920]. 1382; aber F. 103 bis 109°). Aus Bzl. F. 98—104° (Sinterung 96°). — *o-Carboxyphenylmethylphenylarsinoxyd*, $C_{14}H_{13}O_3As$. Aus dem Arsin (F. 237—239°) mit Chloramin T. F. 242° (vgl. AESCHLIMANN, C. 1925. II. 394). — *Benzoessäure-p-arsinogensäure*, $C_7H_7O_4As$. Aus der Arsinsäure (LEWIS u. CHEETHAM, C. 1922. I. 1072) mit Jodwasserstoffsäure im SO_2 -Strom. Aus viel W. Blättchen, F. > 300°. — *p-Benzoessäureoxyjodarsin*, $C_7H_5O_3JAs$. Aus dem vorigen mit konz. HJ. Gelbes Pulver, F. 92—94°. — *p-Carboxyphenylmethyljodarsin*, $C_8H_5O_3JAs$. Aus dem Na-Salz der Benzoessäure-p-arsinsäure in W. mit Jodmethyl u. Methanol. Aus Bzl., dann Methanol kanariengelbe Krystalle, F. 173—175° (Zers.; Sinterung bei 165°). — *p-Carboxyphenylmethylphenylarsin*, $C_{11}H_{13}O_2As$. Aus dem vorigen mit 4 Moll. Phenyl-MgBr in Ä.-Bzl. Aus Bzl. F. 155—157°. — *p-Carboxy-*

phenylmethylphenylarsinoxyd, $C_{14}H_{13}O_2As$. Aus dem vorigen mit Chloramin T in A. Aus A. F. 272—273°. — *Phenyldimethylarsinoxyd*, $C_8H_{11}OAs$. Aus dem Arsin mit Chloramin T. Aus Xylol F. 159—161°. — *Phenyldiäthylarsinoxy-p-toluolsulfamid*, $C_{17}H_{24}O_3NSAs$. Aus Phenyldiäthylarsin u. Chloramin T in Aceton. Aus Bzl. F. 100 bis 103°. — *Dibenzylarsonsäure*, $C_{14}H_{15}O_2As$. Aus Tribenzylarsin u. Chloramin T in A. Aus A. F. 210—213°. — *Tribenzylarsinoxyd*, $C_{21}H_{21}OAs$. Neben dem vorigen. Aus A.-W. F. 228—230°. — Verb. V, die auch aus Triphenylarsindihydroxyd u. Toluolsulfamid dargestellt wurde, zeigte folgende Mol.-Geww.: in Äthylbromid 399, Toluol 391, Aceton 284, Chlf. 280, Acetonitril 221, Benzonitril 211, A. 196 (ber. 1122). Sie gibt mit Pikrinsäure das Oxy pikrat vom F. 166—167° (Zers.; STEINKOPF u. SCHWEN, C. 1922. I. 191). *Triphenylarsinoxybenzolsulfamid*, $C_{24}H_{22}O_3NSAs$. Aus Triphenylarsin u. Benzolsulfochloramidnatrium in A. Aus A., dann Bzl. F. 151—153°. — β,β -*Dioxydiäthylsulfidoxy-p-toluolsulfamid* (?), $C_{11}H_{18}O_5NS_2$ (VI). Aus Dioxydiäthylsulfid u. Chloramin T in A. Aus Chlf.-A. oder Aceton F. 86—88°. — β,β' -*Dioxydiäthylsulfoxyd*, $C_4H_{10}O_3S$. Aus dem Sulfid in Aceton mit konz. wss. H_2O_2 . Aus A. Nadeln, F. 110 bis 111°. Entsteht auch neben Benzolsulfamid aus dem Sulfid mit Benzolsulfochloramidnatrium. — *Diäthylsulfbenzolsulfonylimin*, $C_{10}H_{16}O_2NS_2$ (entspr. II). Aus Diäthylsulfid u. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NNaCl$ in W. Aus A. F. 114—116°. — *Methyläthylsulfbenzolsulfonylimin*, $C_9H_{17}O_2NS_2$ (entspr. II). Analog aus Methyläthylsulfid. Aus Bzl. F. 92—94°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 958—72. März. Cambridge, Univ. Chemical Labor.) BERGMANN.

Charles D. Hurd und **R. W. Mc Namee**, *Hexyle und Hexenylderivate des Phenols*. *Brom-1-hexen-2*, $C_6H_{11}Br$ (I) (Kp.₂₅ 50—53°) wurde aus Hexen-1-ol-3 (II) u. HBr in Ggw. von H_2SO_4 , u. das entsprechende *Chlorid*, $C_6H_{11}Cl$ (III) (Kp.₇₅₁ 120—122°), aus II u. PCl_3 in Bzl. dargestellt. Zwecks Strukturbest. wurde III in Ggw. von Platinoxyd zum *n-Hexylchlorid* (Kp. 126—127°) hydriert, woraus durch Hydrolyse mit NaOH *Hexylalkohol* erhalten wurde. Sein *Dinitrobenzoat* (F. 53—54°) ist ident. mit dem bekannten *n-Hexyldinitrobenzoat*, woraus für I u. III die Struktur: Halogen-1-hexen-2 folgt. Die Hydrolyse von I u. III mit NaOH führte zum *Hexen-2-ol-1*, $C_6H_{12}O$ (Kp.₂₀ 54—57°). γ -*n*-*Propylallylphenyläther* (*Phenoxy-1-hexen-2*), $C_{12}H_{18}O$ (IV) (Kp.₁₂ 125—128°), konnte sowohl aus I u. Phenol in Ggw. von K_2CO_3 , als auch aus I oder III u. Na-Phenolat in alkoh. Lsg. dargestellt werden. In äth. Lsg. entstand dagegen aus III u. Na-Phenolat *o-γ-n-Propylallylphenol* (*o-Oxyphenyl-1-hexen-2*), $C_{12}H_{18}O$ (Kp.₂₀ 144°). Bei der Hydrierung von IV in Ggw. von Platinoxyd, sowie aus *n-Hexylchlorid* u. Na-Phenolat erhielt man *Phenyl-n-hexyläther* (*1-Phenoxyhexan*), $C_{12}H_{18}O$ (V) (Kp.₁₂ 126—130°, Kp.₁₁ 125—128°). *Hexylchlorid* wurde aus *Hexylalkohol* dargestellt, u. dieser aus *n*-Butylmagnesiumbromid u. Äthylenoxyd gewonnen. Wird IV über 215° erhitzt, so lagert es sich zum *o-Oxyphenyl-3-hexen-1*, $C_{12}H_{18}O$, um. Zum Vergleich mit V wurde noch *3-Phenoxyhexan*, $C_{12}H_{18}O$ (Kp.₁₂ 129—132°; F. —35 bis —33,5°), aus *3-Br-Hexan* u. Na-Phenolat dargestellt. *3-Bromhexan*, $C_6H_{13}Br$, erhielt man durch Behandlung des entsprechenden *Alkohols* $C_6H_{14}O$ (aus *n*-Butylaldehyd u. Äthylmagnesiumbromid) mit HBr in Ggw. von H_2SO_4 . (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1648 bis 1651. April 1932. Northwestern Univ.) WEINDLING.

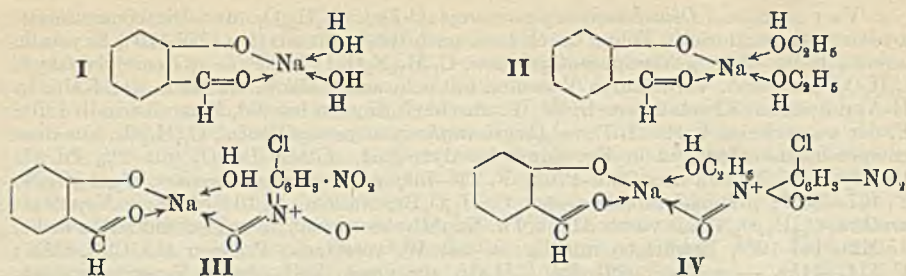
Theodor Behm und **Hans Parlasca**, *Zur Kenntnis der Resorcylalkohole*. Vff. stellten α -*Resorcylalkohol* (*3,5-Dioxybenzylalkohol*) wie folgt dar: *3,5-Dicarbomethoxyresorcylsäurechlorid* wurde nach ROSENMUND (C. 1921. I. 787) katalyt. reduziert, der so erhaltene *3,5-Dicarbomethoxyresorcylaldehyd*, dessen Daten nicht mit den von MAUTHNER (C. 1921. I. 143) angegebenen übereinstimmen, wurde nach ROSENMUND u. BOEHM (C. 1926. II. 2423) zu *Dicarbomethoxy-α-resorcylalkohol* reduziert, dessen Verseifung den freien α -Resorcylalkohol lieferte. Von der β -Verb., *2,4-Dioxybenzylalkohol*, konnten zwar eine analoge *Dicarbomethoxyverb.* u. eine *Diacetylverb.* erhalten werden, bei der Verseifung dieser Prodd. fiel aber trotz aller Vorsichtsmaßnahmen stets nur amorphes Pulver, das anfangs in A. ll. war, sich nach kurzer Zeit aber auch in sd. A. nur spurenweise löste, aus. Vff. führen dieses Verh. auf Polymerisation zurück. Das Prod. weist übrigens das gleiche Verh. auf wie der von SEN u. SARKAR (C. 1925. II. 187) beschriebene „ β -Resorcylalkohol“, u. ist auch ident. mit einem als „*Resorcinyln-carbinol* mit kolloidal gebundenem W.“ bezeichneten Bestandteil des pharmazet. Präparats „*Artopon*“ (Vierteljahrsschr. prakt. Pharmaz. 1921. 54). Die von SEN u. SARKAR vertretene Auffassung des Kondensationsprod. aus dem amorphen „ β -Resorcylalkohol“ u. Resorcin als *6-Hydroxyfluoron* kann von Vff. auf Grund ihrer Verss. nicht bestätigt werden.

Versuche. *Dicarbomethoxy- α -resorcylaldehyd*, $C_{11}H_{10}O_7$, aus Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid in Toluol durch Red. nach ROSENMUND (l. c.) bei 110° ; Krystalle aus A., F. $94-95^\circ$. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}N_3O_8$, F. 223° . — *α -Resorcylaldehyd*, $C_7H_6O_3$, aus vorst. Verb. durch Verseifen mit schwacher alkoh. NaOH in der Kälte in H-Atmosphäre. Krystalle aus h. W., F. unscharf, Sintern bei 95° , Zers. oberhalb 120° ; F. der wasserfreien Verb.: 157° . — *Dicarbomethoxy- α -resorcylalkohol*, $C_{11}H_{12}O_7$, aus dem entsprechenden Aldehyd in Eg. durch katalyt. Red. mittels $BaSO_4$ mit 2% Pd als Katalysator; Nadeln aus Chlf.-PAe.; F. $75-76^\circ$; *p-Nitrobenzoesäureester*, $C_{18}H_{15}O_6N$, F. $107-108^\circ$; *p-Brombenzoesäureester*, $C_{18}H_{15}O_6Br$, Nadeln, F. $104-105^\circ$; *α -Naphthylurethan*, $C_{22}H_{19}O_8N$, aus vorst. Alkohol u. Naphthylisocyanat im zugeschmolzenen Rohr, 15 Min. bei 100° , Erwärmen mit Eg. u. mit W. versetzen; Prismen aus Chlf.-PAc.; F. $114-115^\circ$. — *α -Resorcylalkohol*, $C_7H_6O_3$, aus vorst. Verb. durch Verseifen mittels n-KOH in H-Atmosphäre. Plättchen aus Essigester, Doppelpyramiden aus W. — *Kresorcin*, $C_7H_6O_2$, aus β -Resorcylaldehyd in Eg. durch katalyt. Red.; Krystalle aus PAe., F. 105° . — *Dicarbomethoxy- β -resorcylaldehyd*, $C_{11}H_{10}O_7$, aus β -Resorcylaldehyd, Chlorkohensäuremethylester u. Alkali; Nadeln, F. 99° ; *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}O_8N_3$, orangefarbene Fäden aus Methylalkohol, F. $172-173^\circ$. — *Dicarbomethoxy- β -resorcylalkohol*, $C_{11}H_{12}O_7$, aus vorst. Verb. analog der α -Verb. oben. Äußerst unbeständig; ein frisch hergestelltes Prod. konnte mit p-Nitrobenzoylchlorid verestert werden: *p-Nitrobenzoesäureester des Dicarbomethoxy- β -resorcylalkohols*, $C_{18}H_{15}O_{10}N$, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Essigester u. PAe., F. 108° . Gibt im Gemisch mit der bei der gleichen Temp. schmelzenden α -Verb. erhebliche Depression. — *Diacetyl- β -resorcylaldehyd*, $C_{11}H_{10}O_5$, aus β -Resorcylaldehyd, Essigsäureanhydrid u. Pyridin, F. $65-66^\circ$; *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}O_8N_3$, gelbe Nadeln aus Eg.; F. $206-207^\circ$. — *Diacetylresorcin*, $C_{10}H_{10}O_4$, aus vorst. Verb. durch katalyt. Red. Kp.₂₃ $172-173^\circ$; Kp.₇₆₅ $290-292^\circ$; *p-Nitrobenzoesäureester des Diacetyl- β -resorcylalkohols*, $C_{18}H_{15}O_8N$, durch Behandlung des Prod., das durch Red. des Diacetyl- β -resorcylaldehyds unter Verwendung eines mit Chinolin partiell vergifteten Katalysators erhalten war, mit p-Nitrobenzoylchlorid u. Pyridin. Spieße aus Bzl. u. PAe., F. $90-91^\circ$. — *2,4-Dinitrobenzoesäureester des Diacetyl- β -resorcylalkohols*, $C_{18}H_{14}O_{10}N_2$, analog vorst. Verb., F. 109° . — *β -Resorcylalkohol*, $C_7H_6O_3$, die Prodd. der katalyt. Hydrierung des Dicarbomethoxy- u. des Diacetyl- β -resorcylaldehyds werden in H-Atmosphäre mittels schwacher alkoh. NaOH verseift, die Lsg. eben neutralisiert, vom schmierigen Nd. abfiltriert u. das Filtrat im Vakuum eingedampft; die daraus abfiltrierten rotbraunen Flocken werden in A. gel.; es hinterbleibt eine rotbraune M., die fest u. pulverisierbar wird. Prodd. nun nicht mehr in k. A. l.; Verseifung mit alkoh. K-Acetatslg. verlief ähnlich. — Die Acetylierung lieferte keine einheitlichen Substanzen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 270. 168—82. März 1932. Berlin, Univ.)

A. HOFFMANN.

Oscar L. Brady und Walter H. Bodger, *Ein chemischer Beweis für das Vorliegen koordinativer Bindung in den Natriumsalzen der o-Oxybenzaldehyde*. Während m- u. p-Oxybenzaldehyd in A. mit Na-Äthylat u. 2,4-Dinitrochlorbenzol glatt Dinitrophenyläther liefern, gibt Salicylaldehyd in 95% ig. A. das Na-Salz des Dinitrophenols, in absol. A. Dinitrophenetol. Daß es sich nicht um sterische Hinderung handelt, folgt aus der Tatsache, daß Salicylaldehyd-methylphenylhydrazon glatt einen Dinitrophenyläther liefert, ebenso der O-Methyläther des Salicylaldehydoxims. In derselben Weise läßt sich 3-Äthoxysalicylaldehyd mit Dinitrochlorbenzol nicht veräthern, wohl aber sein Methylphenylhydrazon. Auch 1-Naphthol-4-aldehyd reagiert glatt, nicht aber 5-Nitro- u. 5-Bromsalicylaldehyd, sowie 2-Naphthol-1-aldehyd. Diese Tatsachen lassen sich so deuten, daß die Na-Verb. des Salicylaldehyds innerkomplex ist, daß aber in den Derivv. des Salicylaldehyds mit C=N-Doppelbindung diese Koordination nicht vorhanden ist. So wie SIDGWICK u. BREWER (C. 1926. I. 1171) die Verb. von Na-Salicylaldehyd mit einem weiteren Mol. Salicylaldehyd von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1906]. 3089), fassen Vff. die Na-Verbb. bzw. ihre Solvate als innerkomplexe Verbb. auf (I u. II). Dafür spricht, daß das Dihydrat der HANTZSCH'schen Verb. u. das des Li-Salicylaldehyds gelb sind, während reiner Na-Salicylaldehyd fast farblos ist, aber in Lsg. gelbe Farbe zeigt. Die Bldg. von Dinitrophenol bzw. Dinitrophenetol dürfte über die Verbb. III u. IV gehen, in denen Dinitrochlorbenzol 1 Mol. Lösungsm. aus der koordinativen Bindung verdrängt hat.

Versuche. *p-2,4-Dinitrophenoxybenzaldehyd*, $C_{15}H_8O_6N_2$. Aus p-Oxybenzaldehyd, Na-Äthylat u. 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. Aus A.-Aceton Nadeln, F. 105° . — *m-2,4-Dinitrophenoxybenzaldehyd*, $C_{15}H_8O_6N_2$. Darst. analog. Nadeln, F. 125° .

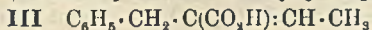
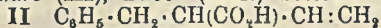
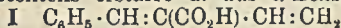


1-(o,p-Dinitrophenoxy)-4-aldehydonaphthalin, $C_{17}H_{10}O_6N_2$. Darst. analog. Citronengelbe Nadeln, F. 158°. — *Salicylaldehydmethylphenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus den Komponenten in A. Aus A. Blättchen, F. 69°. — *o-(2,4-Dinitrophenoxy)-benzaldehydmethylphenylhydrazon*, $C_{20}H_{10}O_5N_4$. Darst. analog aus dem vorigen. Aus A.-Aceton tiefrote Würfel, F. 117°. — *2-Oxy-3-äthoxybenzaldehydmethylphenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Aus dem Aldehyd u. Methylphenylhydrazin in A. Aus A. Blättchen, F. 72°. — *2-(o,p-Dinitrophenoxy)-3-äthoxybenzaldehydmethylphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}O_6N_4$. Aus dem vorigen. Aus A.-Aceton orangefarbene Würfel, F. 164°. — *o-(2,4-Dinitrophenoxy)-benzaldoxim-O-methyläther*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$. Aus dem öligen Salicylaldehydoxim-O-methyläther (Darst. aus Salicylaldehyd u. O-Methylhydroxylamin) wie oben. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 106°. Bei den Verss. mit Salicylaldehyd fällt das Na-Salz des Salicylaldehyds aus; es hat die Formel $C_7H_5O_2Na$. (Journ. chem. Soc., London 1932. 952—57. März. London, Univ. College.) BERGMANN.

A. Labö, *Protocatechualdehyd und Derivate*. Beschreibung der Gewinnung des Protocatechualdehyds aus Brenzcatechin sowie aus Piperonal, seiner Eigg. u. einiger einfacher Derivv. (Riv. Ital. Essenze Profumi 14. 112—14. 15/4. 1932. Pisa.) HELLER.

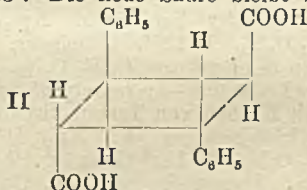
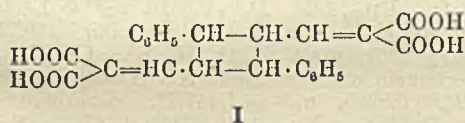
Letha Davies Behr und H. T. Clarke, *l-p-Methoxyphenylalanin*. Der op-akt. Äther wurde aus natürlichem l-Tyrosin durch Methylierung mit Methylsulfat dargestellt, doch mußte vorher die Aminogruppe der Säure durch Acetylierung geschützt werden. *l-N-Monoacetyltyrosin*, $C_{11}H_{13}O_3N$ (I) erhielt man durch Acetylierung einer wss. Suspension von l-Tyrosin mit Essigsäureanhydrid. Spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{22} = +46,2^{\circ}$ (4,4% in W.), $+84,4^{\circ}$ (3,7% in n. NaOH), $+39,8^{\circ}$ (2,9% in n. HCl). — I kristallisierte aus Dioxan mit 1 Mol. Lösungsm., das durch Erhitzen auf 76° im Vakuum über P_2O_5 nicht vollständig entfernt werden konnte; bei höherer Temp. (120—125°) trat teilweiser Zerfall von I ein. — Durch Behandlung von I mit Methylsulfat in Ggw. von $Ba(OH)_2$ entsteht *l-N-Acetyl-p-methoxyphenylalanin*, $C_{12}H_{15}O_4N$. Spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{20,5} = +67,5^{\circ}$ (5% in absol. A.); $[\alpha]_{546}^{24} = +78,4^{\circ}$ (4,5% in n. NaOH), das durch Hydrolyse mit Essigsäure in das saure Sulfat des *l-p-Methoxyphenylalanins* $C_{10}H_{13}O_3N \cdot H_2SO_4$ (II) (F. 191° korr.) überging. II gibt mit Ammoniak das freie *l-p-Methoxyphenylalanin* $C_{10}H_{13}O_3N$ (III) (F. 264—265° korr.). Spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{21} = -5,9^{\circ}$ (2% in n. HCl); $-3,2^{\circ}$ (2% in n. NaOH). *Hydrochlorid* $C_{10}H_{14}O_3NCl$ (F. 237 bis 238° korr.). Violettes *Cu-Salz* $C_{20}H_{21}O_6N_2Cu$ (Zers. bei 250° korr.). — Amorphes *Pikrat* $C_{10}H_{13}O_3N \cdot C_{10}H_5O_5N_4$ (Zers. 174° korr.). — *Benzoylderiv.* $C_7H_7O_4N$ (F. 136 bis 137°) nach SCHOTTEN-BAUMANN; spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{20} = -3,7^{\circ}$ (1,5% in A.). — *Benzolsulfonylderiv.* $C_8H_9O_5NS$ (F. 136—137°); spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{21} = +3,6^{\circ}$ (1% in A.). — *Phenylhydantoinensäure* $C_{17}H_{18}O_4N_2$ (F. 176—177° korr.) aus III u. Phenylisocyanat in Ggw. von NaOH, spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{21} = +123,6^{\circ}$ (4% in A.). — *Phenylhydantoin* $C_{17}H_{16}O_3N_2$ (F. 134—135°) aus vorigem u. HCl. — *α-Naphthylhydantoinensäure* $C_{21}H_{20}O_4N_2$ (F. 167—168°) aus α-Naphthylisocyanat u. III; spezif. Drehung $[\alpha]_{546}^{22} = +63,3^{\circ}$ (2,5% in A.). — *α-Naphthylhydantoin* $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (F. 155 bis 157°). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1630—34. April 1932. Columbia-Univ.) WEIND.

Richard Kuhn und Adam Deutsch, *Zum Reaktionsverlauf der Amalgam-Hydrierungen*. Nach den von BURTON u. INGOLD (C. 1929. II. 2767) entwickelten theoret. Vorstellungen über den Verlauf der Hydrierung konjugierter Systeme durch Na-Amalgam müßte α-Vinylzimtsäure (I) bei dieser Rk. α-Vinylhydrozimtsäure (II) liefern. Vff. erhielten aber in 80%ig. Ausbeute ein Öl, das nach der Vakuumdest. größtenteils erstarrt u. aus α-Benzylcrotonsäure (III), F. 99° (korr.) besteht. Man



könnte vermuten, daß in dem zunächst entstehenden Öl II vorliegt, das sich erst bei der Dest. in III umlagert; indessen liefert das Red.-Prod. sowohl vor, als auch nach der Dest. bei der Oxydation mit CrO_3 oder beim Ozonisieren keinen Formaldehyd (entsprechend II), sondern Essigsäure (entsprechend III). Immerhin besteht die Möglichkeit, daß die der Theorie nach zu erwartende α -Vinylhydrozintsäure tatsächlich primär entsteht, aber schon unter den sehr gelinden Rk.-Bedingungen vollständig umgelagert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 817—18. 4/5. 1932. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. für Medizin. Forschung.) OSTERTAG.

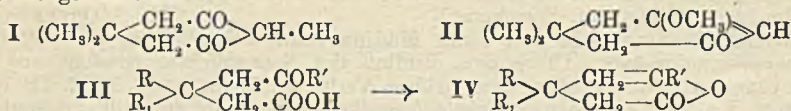
Antonio Madinaveitia und **Juan Madinaveitia**, *Untersuchung der entzündlichen Cinnamylidenmalonsäure*. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes entsteht aus der gelben Cinnamylidenmalonsäure eine farblose Verb., der KOHLER (C. 1902. II. 1047) die Konst. I einer 2,4-Diphenylcyclobutanbismethylenmalonsäure zuerteilt, gestützt auf die leichte Oxydation zu α -Truxillsäure (II). Ein Bedenken gegen diese Formulierung ist, daß beim bloßen Lösen in konz. H_2SO_4 in der Kälte u. Eingießen in W. die Cinnamylidenmalonsäure zurückentsteht. Vf. untersuchen das farblose Lichteinwirkungsprod. näher. Bei der katalyt. Red. mit Pt-Oxyd als Katalysator in Eg. als Lösungsm. werden die Äthylendoppelbindungen abgesättigt u. man erhält *Diphenylcyclobutanbismethylenmalonsäure* $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8$, aus W. Krystalle vom F. 203°. Die neue Säure bleibt beim



Lösen in konz. H_2SO_4 u. Eingießen in W. unverändert. Vers., auch die Benzoldoppelbindungen zu hydrieren, verliefen ergebnislos. (Dieser Befund wurde auch an α -Truxillsäure u. an der in Eg. leichter l. γ -Truxillsäure erhoben, dagegen lassen sich im Äthylester der α -Truxillsäure die Benzoldoppelbindungen ohne Öffnung des Cyclobutanringes leicht hydrieren, das entstehende Prod. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$ kristallisiert aus A., F. 85°, ebenso läßt sich die nicht belichtete Cinnamylidenmalonsäure leicht völlig hydrieren zu einer Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 90°.) Beim Erwärmen der Diphenylcyclobutanbismethylenmalonsäure auf 180° erhält man *Diphenylcyclobutanbispropionsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$, kristallisiert aus Bzl. oder verd. A., F. 185°. Der Cyclobutanring in dieser Verb. ist gegen die Einw. von HCl u. von rauchender HJ beständig. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird ein (bisher nur amorph erhaltenes) *Anhydrid* gebildet, das sich in verd. NaOH löst. Beim Ansäuern dieser Lsg. wird die Säure vom F. 185° zurückgehalten. Der Befund erschien auffällig, da die Diphenylcyclobutanbispropionsäure wahrscheinlich der trans-Reihe angehört (die Diphenylcyclobutanbismethylenmalonsäure, aus der sie hervorgeht, liefert — wie schon erwähnt — bei der Oxydation α -Truxillsäure). α -Truxillsäure liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid das Anhydrid der γ -Truxillsäure, also des cis-Isomeren. Vf. konnten aber am Modell zeigen, daß bei der Diphenylcyclobutanbispropionsäure auch bei der trans-Form ein Anhydrid möglich ist. Sie weisen allerdings darauf hin, daß noch nicht bewiesen ist, daß das von ihnen erhaltene Anhydrid tatsächlich aus einem u. nicht aus zwei Moll. Diphenylcyclobutanbispropionsäure entstanden ist. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 120—27. 15/2. 1932. Madrid, Nationalinst. f. Phys. u. Chem.) WILLSTAEDT.

Ranchhodji Dajibhai Desai, *Dihydroresorcine*. Teil I. Die Alkylierung von substituierten Dihydroresorcinen. Bei der Methylierung von 5,5-Dimethyldihydroresorcin mit $\text{CH}_3\text{J} + \text{NaOC}_2\text{H}_5$ entsteht im wesentlichen der C-Monomethyläther I neben dem C-Dimethyläther u. dem O-Methyläther II. Die Äthylierung liefert hingegen den O-Äther neben nur wenig C-Äther. Ster. Hinderung, die MOORE u. THORPE (C. 1908. I. 1274) in einem ähnlichen Fall postulieren, scheint dem Vf. unwahrscheinlich, da bestimmte Gruppen, wie Benzyl u. Allyl, leicht eine C-Bindung eingehen, während andere (Propyl, Isopropyl, Butyl) an den Sauerstoff gehen. Es scheint eher eine größere Polarität der Jodalkyle die Bldg. von C-Alkylderiv. zu begünstigen u. umgekehrt. Da schließlich Benzyl- u. Allyljodid größere Mengen an Dialkyl-C-verb. geben, ordnet Vf. die Gruppen nach ihrer Rk.-Fähigkeit wie folgt an: Benzyl > Allyl > Methyl > Äthyl > Propyl etc. Andere Substituenten im Molekül des Dihydroresorcins (untersucht wurden Methyl-äthylidihydroresorcin, Cyclopentanspirocyclohexan-3,5-dion, Cyclohexanspirocyclohexan-3,5-

dion) bewirkten keine Änderung im obigen Methylierungsschema. — Die C-Derivv. (I) wurden auch synthet. durch Ringschluß des *Ketonsäureesters* III ($R' = C_2H_5$) dargestellt. Der Dihydroresorcinring der dialkylierten C-Derivv. ließ sich durch verd. Alkali unter Bldg. von III [$R' = CH(CH_3)_2$] öffnen. — Die Ketonsäuren vom Typus III sind im allgemeinen stabile Verb.; durch CH_3COCl gehen sie in die ungesätt. *Lactone* IV über. Nur die Ketonsäure der Cyclohexanserie ($R' = C_2H_5$) gibt schon bei der Dest. beträchtliche Mengen Lacton.



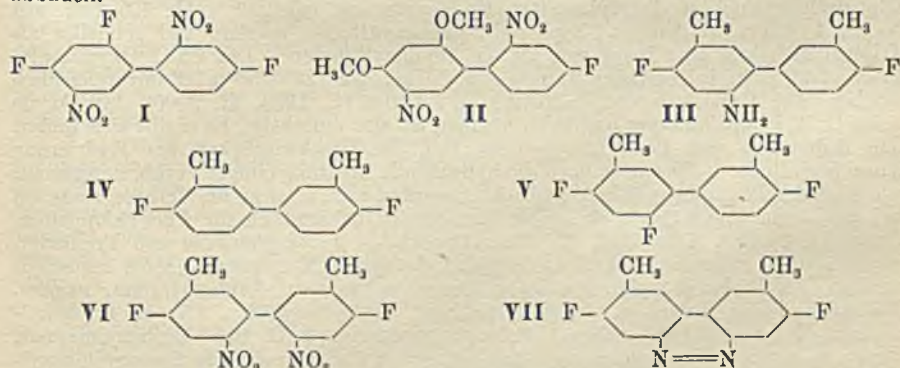
Versuche. *1,1,4-Trimethylcyclohexan-3,5-dion*, $C_9H_{11}O_2$ (I). F. 163° aus verd. A. In 50%ig. Ausbeute durch Methylierung von 5,5-Dimethyldihydroresorcin neben 25% *1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{10}H_{10}O_2$, F. 95°, u. dem *O-Methyläther* II, $C_9H_{14}O_2$, Kp.₁₇ 135°. — Bei der Oxydation von I mit Hypobromit entstand β,β -Dimethylglutarsäure. — γ -Propionyl- β,β -dimethylbuttersäure, $C_9H_{16}O_3$ (III; $R' = C_2H_5$). Aus dem Säurechlorid des β,β -Dimethylglutarsäureäthylesters (V) (Kp.₃₅ 133°) u. C_2H_5ZnJ nebst anschließender Verseifung. Kp.₃₅ 177°. D.¹⁸ 1,020, $n_D^{18} = 1,4492$. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{10}O_3N_3$. F. 138°. *Äthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$. Kp.₃₀ 135°. D.¹⁸ 0,9519, $n_D^{18} = 1,4352$. Dessen *Semicarbazon*, $C_{12}H_{22}O_3N_3$. F. 88°. Durch Kochen des Äthylesters mit $NaOC_2H_5$ wurde I erhalten. — γ -Isobutryl- β,β -dimethylbuttersäure, $C_{10}H_{18}O_3$ [III; $R' = CH(CH_3)_2$]. Durch Kochen von Tetramethyldihydroresorcin mit wss.-alkoh. NaOH oder aus Isopropylzinkjodid u. V. Kp.₁₅ 160°. D.²⁰ 0,9995, $n_D^{20} = 1,4477$ 73. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_3N_3$. F. 155° (Zers.). *Äthylester*, $C_{12}H_{22}O_3$. Kp.₁₅ 124°. D.²¹ 0,9387, $n_D^{21} = 1,4327$. Dessen *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}O_3N_3$. F. 98°. — δ -Oxy- β,β -dimethyl- Δ^7 -heptenolacton, $C_9H_{11}O_2$ (IV; $R' = C_2H_5$). Kp.₉₀ 99°. — δ -Oxy- β,β -dimethyl- Δ^7 -isooctenolacton, $C_{10}H_{16}O_2$ [IV; $R' = CH(CH_3)_2$]. Kp.₂₀ 105°. D.¹⁷ 0,9912, $n_D^{17} = 1,4547$ 73. — *1,1-Dimethyl-4-äthylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{10}H_{16}O_2$ (VI). F. 153°. Zers. sich an der Luft. Durch Äthylierung von Dimethyldihydroresorcin in 20%ig. Ausbeute neben dem *O-Äthyläther*, $C_{10}H_{16}O_2$, F. 60°. — γ -n-Butryl- β,β -dimethylbuttersäure, $C_{11}H_{21}O_3N_3$ (III; $R' = CH_2CH_2CH_3$). Aus Butylzinkjodid u. V. Kp.₂₃ 176°. D.²² 0,9951, $n_D^{22} = 1,4491$, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_3N_3$. F. 137°. *Äthylester*, $C_{12}H_{22}O_3$. Kp.₂₂ 139°. D.²¹ 0,9445, $n_D^{21} = 1,4329$ 7. Dessen *Semicarbazon*, $C_{13}H_{25}O_3N_3$. F. 68°. Durch Kochen des Äthylesters mit $NaOC_2H_5$ entstand VI. — *4-Benzyl-1,1-dimethylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{15}H_{18}O_2$. F. 154—155°. *4,4-Dibenzyl-1,1-dimethylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{22}H_{24}O_2$. F. 135°. Dessen Hydrolyse gab γ -Dibenzylacetyl- β,β -dimethylbuttersäure, $C_{22}H_{20}O_3$ [III; $R' = CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$]. F. 61°. — *1,1-Dimethyl-4-propylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{11}H_{16}O_2$. F. 162°. *5-Propoxy-1,1-dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on*, $C_{11}H_{18}O_2$. F. 65°, Kp.₁₉ 150°. *1,1-Dimethyl-4-isopropylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{11}H_{18}O_2$. F. 156°. *5-Isopropoxy-1,1-dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on*, $C_{11}H_{18}O_2$. F. 55°, Kp.₁₇ 139°. — *1,1-Dimethyl-4-butylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{12}H_{20}O_2$. F. 155°. Der isomere *O-Äther* zeigte F. 69—70°, Kp.₁₇ 163°. — *1,1-Dimethyl-4-allylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{11}H_{16}O_2$. F. 143°. *1,1-Dimethyl-4,4-diallylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{14}H_{20}O_2$. F. 75°. *O-Allyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$. Kp.₉₀ 155°. — *1-Phenyl-4-methylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{13}H_{14}O_2$. F. 214°. Die Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ -Lsg. lieferte γ -Propionyl- β -phenylbuttersäure. — α -Cyan- β -phenylglutarsäureäthylester, $C_{16}H_{19}O_4N$. Kp.₁₈ 208—210°. — γ -Propionyl- β -phenylglutarsäure, $C_{13}H_{16}O_3$. F. 87—88°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}O_3N_3$. F. 185° (Zers.). *Äthylester*, $C_{15}H_{20}O_3$. Kp.₂₃ 197°. D.²⁴ 1,049, $n_D^{24} = 1,4966$. — *1-Phenyl-4,4-dimethylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{11}H_{16}O_2$. F. 86°. Die Hydrolyse lieferte γ -Isobutryl- β -phenylbuttersäure, $C_{14}H_{18}O_3$. F. 106—107°. — *1-Phenyl-4-äthylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{14}H_{16}O_2$. F. 198°. *5-Athoxy-1-phenyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on*, $C_{14}H_{16}O_2$. Kp.₁₆ 220°. — *1-Phenyl-4-benzylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{19}H_{18}O_2$. F. 170°. *1-Phenyl-4,4-dibenzylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{26}H_{24}O_2$. F. 128—129°. Es ist nicht der *O-Benzyläther* (vgl. VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 294 [1897]. 304); die Hydrolyse ergab γ -Dibenzylacetyl- β -phenylbuttersäure, $C_{26}H_{26}O_3$. F. 145°. — *1-Phenyl-4-propylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{15}H_{18}O_2$. F. 184°. Der isomere *O-Äther* zeigte Kp.₁₆ 230°. — *1-Phenyl-4-isopropylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{15}H_{18}O_2$. F. 190°. *O-Äther*, Kp.₂₀ 222°. — *1-Phenyl-4-butylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{16}H_{20}O_2$. F. 188°. *O-Äther*, Kp.₂₀ 245°. — *Methylenderiv.* des Methyläthyldihydroresorcins, $C_{19}H_{22}O_4$. F. 89°. — *1,4-Dimethyl-1-äthylcyclohexan-3,5-dion*, $C_{10}H_{16}O_2$. F. 114°. *5-Methoxy-1-methyl-1-äthyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on*, $C_{10}H_{16}O_2$. Kp.₂₅ 147°. — *1,4,4-Trimethyl-1-äthylcyclohexan-3,5-dion*,

$C_{11}H_{18}O_2$. F. 68°. Die Hydrolyse gab γ -Isobutyryl- β -methyl- β -äthylbuttersäure, $C_{11}H_{20}O_3$. Kp.₁₅ 170°. Semicarbazon, $C_{12}H_{23}O_3N_3$. F. 157°. Lacton der δ -Oxy- β -methyl- β -äthyl- Δ^1 -isooctensäure, $C_{11}H_{18}O_2$. Aus der vorigen Säure mit CH_3COCl . Kp.₁₈ 110°. D.¹⁹₄ 0,9920, $n_D^{19} = 1,4605$. — Cyclopentanspiro-4-methylcyclohexan-3,5-dion, $C_{11}H_{16}O_2$ (VII). F. 175°. Cyclopentanspiro-4,4-dimethylcyclohexan-3,5-dion, $C_{12}H_{18}O_3$ (VIII). F. 78°. — 1-Propionylmethylcyclopentan-1-essigsäure, $C_{11}H_{18}O_3$. Kp.₅₀ 215°, D.¹⁸₄ 1,063, $n_D^{18} = 1,4770$. Semicarbazon, $C_{12}H_{21}O_3N_3$. F. 157° (Zers.). Äthylester, $C_{13}H_{22}O_3$. Kp.₃₀ 165°, D.²⁰₄ 0,9974, $n_D^{20} = 1,4582$. Dessen Semicarbazon, $C_{14}H_{25}O_3N_3$. F. 89°. Der Äthylester gab mit $NaOC_2H_5$ VII. — 1-Isobutyrylmethylcyclopentan-1-essigsäure, $C_{12}H_{20}O_3$. Durch Hydrolyse von VIII. Kp.₂₀ 194—195°. D.²²₄ 1,040, $n_D^{22} = 1,4713$. Semicarbazon, $C_{13}H_{23}O_3N_3$. F. 195° (Zers.). Äthylester, $C_{14}H_{24}O_3$. Kp.₁₅ 153°. D.²¹₄ 0,9849, $n_D^{21} = 1,4557$. Die freie Säure gab mit CH_3COCl ein Prod. $C_{12}H_{18}O_2$, $\frac{1}{2} H_2O$, F. 90°. — Cyclohexanspiro-4-methylcyclohexan-3,5-dion, $C_{12}H_{18}O_2$ (IX). — 1-Propionylmethylcyclohexan-1-essigsäure, $C_{12}H_{20}O_3$. Kp.₃₀ 190° unter erheblicher Lactonisierung. Semicarbazon, $C_{13}H_{23}O_3N_3$. F. 167° (Zers.). Äthylester, $C_{14}H_{24}O_3$. Kp.₁₂ 157°. D.¹⁹₄ 1,007, $n_D^{19} = 1,4662$. Dessen Semicarbazon, $C_{15}H_{27}O_3N_3$. F. 79°. Der Äthylester gab mit $NaOC_2H_5$ das Dion IX, F. 179°. Ungesätt. Lacton, $C_{12}H_{18}O_2$. Durch 2-std. Erhitzen der Säure. Kp.₁₅ 153°. D.²⁰₄ 1,035, $n_D^{20} = 1,4930$. — Cyclohexanspiro-4,4-dimethylcyclohexan-3,5-dion, $C_{12}H_{20}O_2$. F. 95°. Die Hydrolyse gab 1-Isobutyrylmethylcyclohexan-1-essigsäure, $C_{13}H_{22}O_3$. Kp.₁₈ 191°. Semicarbazon, $C_{14}H_{25}O_3N_3$. F. 186° (Zers.). Ungesätt. Lacton, $C_{12}H_{18}O_2$. Aus der Säure mit CH_3COCl . Kp.₂₀ 163°. D.¹⁹₄ 1,012, $n_D^{19} = 1,4882$. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1079—88. April. London, Imp. Coll. of Science and Technol.)

BERSIN.

Günther Schiemann und Wilhelm Roselius, *Über aromatische Fluorverbindungen.*

X. Höherfluorierte Diphenylverbindungen. Zugleich IV. Mitt. über Fluorverbindungen des Diphenyls. (IX. vgl. C. 1931. II. 3602; III. vgl. C. 1931. II. 431.) In früheren Enters. an fluorierten Diphenylen (C. 1929. II. 1290) fanden Vff., daß im allgemeinen das Atomvolumen des Fluors eine n. Größe ist, mit Ausnahme des beim 3-Fluordiphenyl gefundenen anomal kleinen Wertes. Vff. vergleichen nunmehr die Werte des Fluoratomvolumens bei 0° im früher als n. erkannten 4,4'-Difluordiphenyl (10,1) mit denen der neu dargestellten Isomeren 2,2'-Difluordiphenyl (8,7) u. 3,3'-Difluordiphenyl (8,1), bei denen sich also keine Anomalie zeigt. Aus den Dichtemessungen von E. WÜNNENBERG (Dissert., Hannover 1930, S. 13 u. 19) folgt ferner für Fluorbenzol u. m-Difluorbenzol ein Wert von 10,3, für p-Difluorbenzol 8,8. Die Dichten der 3 Difluordiphenyle im festen Zustande ergeben ebenfalls Werte von 9—10 für das Fluoratomvol. — Vff. berichten ferner über die Dinitrierung des 2,4,4'-Trifluordiphenyls (C. 1931. II. 431), die zu I führt. I geht mit 2 Moll. methylalkoh. Kalis leicht in II über, in welchem die zur Nitrogruppe in 5-Stellung o- u. p-ständigen Fluoratome durch Methoxye ersetzt sind. Es werden ferner neu dargestellt die Verb. III, V, VI u. VII. Die Konst. von VI wird durch die Red. zu 4,4'-Difluortolazon (VII) (vgl. L. MEYER JUN., Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 2238) gestützt. Ferner konnten Vff. die Verb. IV zur 4-Fluor-3-toluylsäure abbauen.



Versuche. Diphenylen-2,2'-bisdiazoniumborfluorid, $C_{12}H_8N_4B_2F_8$, aus 2,2'-Diaminodiphenyl + $NaNO_2$ in konz. HCl u. konz. Borfluorwasserstoffsäure. Hellgelbe Krystalle vom Zers.-Punkt 133—134°. — 2,2'-Difluordiphenyl, $C_{12}H_8F_2$, durch trockene

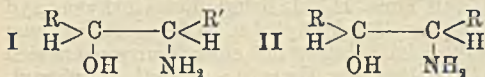
Zers. des Diphenylen-2,2'-bisdiazoniumborfluorids u. Extraktion des Rückstandes mit A. Aus A. Blättchen, F. 117—117,5°, $d_{25}^{25} = 1,379$. — *Diphenylen-3,3'-bisdiazoniumborfluorid*, $C_{12}H_8N_4B_2F_8$, aus 3,3'-Diaminodiphenyl, verd. HCl + NaNO₂ + konz. Borfluorwasserstoffsäure, hellbraune Krystalle vom Zers.-Punkt 105,5—106°. — *3,3'-Difluordiphenyl*, $C_{12}H_8F_2$, bei der trockenen Zers. des Diphenylen-3,3'-bisdiazoniumborfluorids als hellgelbes Öl, Kp.₁₄ 130°, F. 7—8°, d_{25}^{25} flüssig = 1,192. — *2,4,4'-Trifluor-2',5-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_5O_2N_2F_3$ (I), aus 2,4,4'-Trifluordiphenyl u. rauchender HNO₃ ($d = 1,50$). Aus A. gelbe Krystalle, F. 110°, ll. in Ä., CCl₄, h. A. u. h. Lg. — *4'-Fluor-2,4-dimethoxy-2',5-dinitrodiphenyl*, $C_{14}H_{11}O_6N_2F$ (II), durch 16-std. Kochen von I mit 20%ig. methylalkoh. KOH. Aus Eg. gelbe Krystalle vom F. 190—191°. — *2,4,4'-Trifluor-2',5-diaminodiphenyl*, $C_{12}H_8N_2F_3$, durch Red. von I in A. mit Sn + konz. HCl während 1½ Tag auf dem Wasserbade. Aus verd. A. Nadeln vom F. 100°. Die daraus dargestellte klare Tetrazoniumchloridlg. schied auf Zusatz von konz. Borfluorwasserstoffsäure kein schwer l. Borfluorid ab. — *4,4'-Difluor-6-amino-3,3'-ditolyl*, $C_{14}H_{13}NF_2$ (III). Durch Red. von 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl mit Sn + konz. HCl in A. u. Wasserdampfdest. der alkal. gemachten Lsg. Hochviscoses Öl, Kp.₄₄ 175—177°. *Salzsäures Salz* aus Chlf. Krystalle, F. 210°. — *4,4',6-Trifluor-3,3'-ditolyl*, $C_{14}H_{11}F_3$ (V), aus III wie üblich über das hellgelbe Krystalle vom Zers.-Punkt 93—94° bildende Borfluorid, welches bei der trockenen Zers. fl. V liefert. Über K₂CO₃ getrocknet, unter Vakuum dest., Kp.₁₂ 140—141°. — *4,4'-Difluor-6,6'-dinitro-3,3'-ditolyl*, $C_{14}H_{10}O_4N_2F_2$ (VI), aus IV + rauchender HNO₃ ($d = 1,50$) bei —10°. Aus A. gelbe Nadeln, F. 143 bis 143,5°. Aus der Mutterlage von VI entstehen neben den langen Nadeln kleine kugelige Aggregate, die durch Auslesen getrennt wurden. Aus A. Krystalle, F. 154 bis 154,5°, isomer mit VI. — *4,4'-Difluortololazon*, $C_{14}H_{10}N_2F_2$ (VII), durch Red. von VI mit Na-Amalgam u. Methanol. Aus wenig Methanol oder Bzl. grüngelbe Nadeln, F. 226°. — *4-Fluor-3-toluylsäure*, $C_8H_7O_2F$, durch 2-std. Kochen von IV mit Eg.-Chromsäure in Ggw. von etwas Vanadiumpentoxyd. Aus A. schmale Schuppen vom F. 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 737—45. 4/5. 1932. Hannover, Techn. Hochsch.) HILLEMANN.

Walter H. Zartman und Homer Adkins, *Die Unterschiede im Verhalten von Phenyläthylenen und Phenyläthanen bei der katalytischen Hydrierung*. Mit Nickel oder ihrem Cu-Cr-Oxydkatalysator untersuchten Vf. im Anschluß an frühere Verss. (C. 1931. I. 3097) die Hydrierung folgender KW-stoffe (Einzelheiten über Druck u. Temp.-Verhältnisse s. im Original; mit Ausnahme von Styrol wurde alles in Methylcyclohexan hydriert): *Styrol* zu Äthylbenzol u. Äthylcyclohexan, *Stilben* zu Dibenzyl u. symm. Dicyclohexyläthan, *1,1,2-Triphenyläthylen* zu 1,1,2-Triphenyl- u. 1,1,2-Tricyclohexyläthan, *Tetraphenyläthylen* zu symm. Tetraphenyl- u. Tetracyclohexyläthan, *1,1-Diphenyl-2-phenoxyäthylen* zu 1,1-Diphenyl-2-phenoxyäthan u. 1,1-Dicyclohexyl-2-hexahydrophenoxyäthan, *asymm. Tetraphenyläthan* zu *asymm. Tetracyclohexyläthan*, *Pentaphenyläthan* zu *Pentacyclohexyläthan*, vorwiegend aber Di- u. Tricyclohexylmethan. — Die Leichtigkeit der Styrolhydrierung (20°, 2—5 Atm., Nickel) wird durch ein weiteres Phenyl nur schwach verringert, durch ein drittes sehr kräftig (Triphenyläthylen braucht für seine Hydrierung bei 20° zehnmal so lange Zeit wie die Diphenyläthylene), u. Tetraphenyläthylen konnte erst bei 100° unter 125 Atm. mit Nickel hydriert werden. 1,1-Diphenyl-2-phenoxyäthylen reagiert viel schneller als Triphenyläthylen, aber langsamer als die Diphenyläthylene. Der Cu-Cr-Oxydkatalysator wirkt nicht bei so tiefen Temp. wie Nickel, bei 125—150° aber unvergleichlich rascher. Die Hypothese von VAUGHEN u. LAZIER (C. 1931. II. 3300), daß Oxyde keine C=C-Doppelbindung hydrieren können, ist also unrichtig. Es ergibt sich weiter, daß Anhäufung von Phenylgruppen im Mol. die Geschwindigkeit der Hydrierung kaum beeinflußt. — Es wurde noch die hydrierende Spaltung einiger Verb. untersucht, wie sie beim Pentaphenyläthan beobachtet worden war, u. zwar im Methylcyclohexan bei Ggw. von Cu-Cr-Oxyd, da dieser Katalysator bekanntlich die Phenyldoppelbindungen unberührt läßt (200°, 130 Atm. Druck). — *β-Benzpinakolin* gab Triphenylmethan (in Ä. außerdem Toluol u. Tetraphenyläthylen), *Tetraphenyläthylen* Diphenylmethan, *1,1-Diphenyl-2-phenoxyäthylen* Phenol u. *asymm. Diphenyläthan*, *asymm. Tetraphenyläthan* Toluol u. Triphenylmethan, *Pentaphenyläthan* Di- u. Triphenylmethan, *Triphenyläthylen* neben viel Ausgangsmaterial (? D. Ref.) Diphenylmethan; symm. u. *asymm. Tetracyclohexyläthan* reagierten ebensowenig wie *Pentacyclohexyläthan*. Es ergibt sich also, daß Anhäufung von Phenylen die C=C-Bindung labilisiert, nicht aber die von Cyclohexylgruppen. — Für die erhaltenen Prodd. sind die Konstanten tabellar. zusammengestellt. Neu sind: *1,1,2-Tricyclohexyläthan*, C₂₀H₃₆, Kp.₈ 191

bis 192°, $d_{25}^{25} = 0,9301$, $n_D^{25} = 1,5030$. — *symm. Tetracyclohexyläthan*, $C_{24}H_{40}$, F. 158—159° (aus Bzl. oder Methylcyclohexan). — *1,1,1,2-Tetracyclohexyläthan*, $C_{28}H_{46}$, aus Essigester, F. 112—114°, $d_{25}^{25} = 0,9636$; $n_D^{25} = 1,5217$. — *1,1-Diphenyl-2-phenoxyäthan*, $C_{20}H_{18}O$. Kp.₈ 214—217°, F. 64—65°. — *1,1-Dicyclohexyl-2-hexahydrophenoxyäthan*, $C_{20}H_{36}O$. Kp.₁₀ 200,5—201°; $d_{25}^{25} = 0,9495$; $n_D^{25} = 1,4947$. — *Pentacyclohexyläthan*, $C_{32}H_{50}$. Aus Essigester, F. 191—192°. — *1,1-Diphenyl-2-phenoxyäthylen*, $C_{20}H_{18}O$. Aus dem Monophenyläther des asymm. Diphenylglykols (STÖRMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 2288) durch Kochen mit methylalkoh. Schwefelsäure. Kp.₂₃ 235°; aus A. oder Essigsäure F. 58—59°. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 1668—74. April 1932. Madison, Wisconsin. Univ.) BERGMANN.

L. Bert und E. Andor, *Über die Bromierung des Phenyl- β -chlorallyl-äthers*. Vff. haben vor kurzem (C. 1932. I. 2447) gezeigt, daß der Phenyl- β -chlorallyl-äther (I) keinen HBr zu addieren vermag, sondern durch denselben in Phenol u. β -Chlorallylbromid gespalten wird. I ist auch zur Anlagerung von Br unfähig. Tropft man in die Chlf.-Lsg. von I bei 0° 1 Mol. Br. in Chlf. gel., so wird das Br sofort verbraucht, u. es entwickelt sich schwach HBr. Durch fraktionierte Dest. u. Extrahieren mit NaOH wurden isoliert: 1. β -Chlorallylbromid; 2. Phenol; 3. *p*-Bromphenol; 4. [*p*-Bromphenyl]- β -chlorallyl-äther, $Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$ (II). I wird also, wie Anisol, in der *p*-Stellung bromiert zu II; der hierbei gebildete HBr spaltet I u. vielleicht teilweise auch II in Phenol bzw. *p*-Bromphenol u. β -Chlorallylbromid; das Phenol wird teilweise zu *p*-Bromphenol bromiert, wobei wieder HBr frei wird. Ausbeute an II bis 25%. — II, C_6H_5OClBr , ist ein farbloses Öl, ähnlich, aber schwächer wie I riechend, Kp.₁₃ 153°, D.₄ 1,5313, D.₁₄ 1,521, $n_D^{11} = 1,5785$, $M_D = 54,02$ (ber. 53,97). II wurde auch durch Kondensation von *p*-Bromphenolnatrium u. 1,3-Dichlorpropen mit 60% Ausbeute dargestellt. — Es ist bemerkenswert, daß sich I gegen Br ganz anders verhält als $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$, welches Br n. addiert (vgl. C. 1925. II. 1271). (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 1079—81. 21/3. 1932.) LINDENBAUM.

Alex. Mc Kenzie und Ethel Margaret Luis, *Von gemischten Benzoinen abgeleitete Aminoalkohole*. Vff. versuchen in Analogie zu der von ihnen beschriebenen Darst. opt. akt. Ketone, z. B. des (+)-Methyldeoxybenzoinis durch Semipinakolindesaminierung von (—)-2-Amino-1,1-diphenylpropanol-(1) (C. 1926. II. 399), bei der eine Phenylgruppe wandert, die entsprechende Gewinnung opt. akt. Aldehyde durch Desaminierung opt. akt. Aminoalkohole des Typus II (R = arom. Rest, R' = aliph. Rest). TIFFENEAU u. LÉVY (C. 1927. I. 722) isolierten bei Einw.



von salpetriger Säure auf Aminoalkohole des Typus I die den bei der Dehydratation der entsprechenden Glykole isomeren Ketone. Vff. fanden bei allerdings rein arom. substituierten Aminoalkoholen des Typus II in Übereinstimmung mit ERLENMEYER (LIEBIGS Ann. **307** [1899]. 113) u. READ u. CAMPBELL (C. 1930. I. 1134), die als Hauptprod. ein nichtdefiniertes Öl, als Nebenprod. die durch Ersatz der Amino- durch die Oxigruppe entstandenen Glykole isolierten, bei Einw. von salpetriger Säure auf *rac*. 2-[*p*-Dimethylaminophenyl]-2-amino-1-phenyläthanol-(I) ein nichtdefiniertes Öl. *rac*. 2-Anisyl-2-amino-1-phenyläthanol-(I) lieferte als Hauptprod. das entsprechende Äthylenglykol neben einem nichtdefinierten Öl, während aus *rac*. 2-Phenyl-2-amino-1-anisyläthanol-(I) nur eine kleine Menge des entsprechenden Äthylenglykols isoliert werden konnte, neben einem nichtdefinierten Öl als Hauptprod. Es gelang niemals, einen Aldehyd oder ein Keton aus den Ölen zu isolieren.

Versuche. *Rac. 4'-Dimethylaminobenzoin*, $C_{16}H_{17}O_2N$, aus Phenyl-MgBr u. *p*-Dimethylaminobenzaldehydehydrin (SACHS u. LEVIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 3569). Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 157—158°. — *Oxim*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, aus Methanol Nadeln, F. 187—188°, wahrscheinlich das Isomere des als β -Oxim beschriebenen Körpers vom F. 140° (BUCK u. IDE, C. 1931. II. 433). — *Rac. 2-[p-Dimethylaminophenyl]-2-amino-1-phenyläthanol-(I)*, $C_{16}H_{20}ON_2$, durch Red. einer eiskalten Lsg. des Oxims in wss. Methanol mit 5%ig. Na-Amalgam. Aus Bzl.-PAe. Nadeln, F. 149—150°. — *Rac. 2-Anisyl-2-amino-1-phenyläthanol-(I)*, $C_{15}H_{17}O_2N$, durch Red. einer alkoh. Lsg. des *rac*. 4-Methoxybenzoinoxims (MC KENZIE u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 1529) mit Na-Amalgam. Aus PAe. Nadeln, F. 121—122°. — *Hydrochlorid*, aus A. Nadeln, F. 230 bis 231°, unter Zers. — α -Phenyl- β -anisyläthylenglykol, $C_{15}H_{18}O_3$, durch Einw. von $NaNO_2$ auf *rac*. 2-Anisyl-2-amino-1-phenyläthanol-(1) in eiskalter 25%ig. Essigsäure. Umlösen aus Bzl., aus W. Nadeln, F. 111—112°, entsteht auch in geringer Menge aus

rac. 2-Phenyl-2-amino-1-anisyläthanol-(1) unter gleichen Bedingungen. Dieses Glykol entsteht aus dem festen Diacetat, während das ölige Diacetat ein Glykol vom F. 135 bis 136° liefert, genau entgegengesetzt den Angaben von TIFFENEAU u. ORECHOW (C. 1926. I. 1165). — *Rac. 2-Phenyl-2-amino-1-anisyläthanol-(1)*, $C_{15}H_{17}O_2N$, durch Red. des Oxims (l. c.) des rac. 4'-Methoxybenzoin (WEISSBERGER u. Mitarbeiter, C. 1930. I. 1784) in etwas A. enthaltender Essigsäure mit Na-Amalgam bei 0°. Aus Bzl.-P.Ae. Nadeln, F. 103—104°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 794—98. 4/5. 1932. Dundee, Univ.) HILLEMANN.

Alex. Mc Kenzie, Ethel Margaret Luis und Agnes Gellatly Mitchell, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Salze des nor-(+)-Pseudoephedrins*. (Vgl. vorst. Ref.) HARTUNG u. MUNCH (C. 1929. II. 1403) erhielten bei der Desaminierung von rac. 2-Amino-1-phenylpropanol-(1), welches nach Meinung der Vff. rac. Norpseudoephedrin war, in Übereinstimmung mit TIFFENEAU u. LÉVY (C. 1927. I. 722) ein öliges Rk.-Prod., welches nach Dest. das Semicarbazon des Propiophenons lieferte. Vff. benutzten für ihre Veress. das Sulfat des nor-(+)-Pseudoephedrins, welches in verd. H_2SO_4 oder Essigsäure der Einw. von $NaNO_2$ unterworfen wurde. Die alkoh. Lsg. des erhaltenen stickstoffhaltigen Öls zeigte Mutarotation. Die Dest. des so entstandenen Öls lieferte als Rückstand eine kristallisierte Verb. vom F. 78—79°, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte, u. die bei längerem Erhitzen mit verd. HCl unter anderen Phenylacetone lieferte. Aus dem Öl bzw. den dest. Anteilen konnten weiterhin als Semicarbazone isoliert werden: 1. *Propiophenon*, dessen Bldg. Vff. als *Vinyl-desaminierung* nach TIFFENEAU u. LÉVY (l. c.) diskutieren. 2. (+)-*Hydratropaaldehyd*, der unter dem Einfluß gewisser Katalysatoren racemisiert wird, u. dessen Entstehung Vff. gemäß den bei der Darst. opt. akt. Ketone geäußerten Anschauungen interpretieren (C. 1926. II. 399). Bei der Wanderung der Phenylgruppe entsteht ein akt. Ion, welches die Asymmetrie in dem Komplex erhält. Erhitzen des (+)-Hydratropaaldehydsemicarbazons mit HCl bewirkt einerseits Racemisierung des entstehenden freien Aldehyds, andererseits Isomerisierung zu *Propiophenon* (DANILOW u. VENUS-DANILOWA, C. 1926. II. 201). Vff. vermuteten im Rk.-Gemisch ein opt. akt. Oxyd der Formel $C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. Sie synthetisierten deshalb

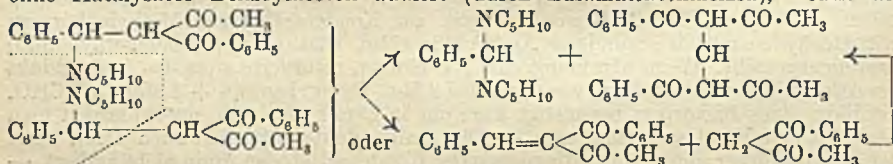
dieses Prod. durch erschöpfende Methylierung von nor-(+)-Pseudoephedrin. Das (+)-2-Phenyl-3-methyläthylenoxyd zeigt keine Mutarotation. Sein Kp. weicht von dem des öligen Desaminierungsprod. ab. Mit konz. H_2SO_4 liefert dieses Äthylenoxyd Phenylacetone, mit verd. H_2SO_4 α -Methyl- β -phenyläthylenglykol u. in Übereinstimmung mit LÉVY u. GOMBINSKA (C. 1929. I. 2170) beim Erhitzen mit einer Spur wasserfreien Zinkchlorids ebenfalls Phenylacetone. Vff. halten die Ggw. des α -Methyl- β -phenyläthylenglykols oder des 2-Phenyl-3-methyläthylenoxyds in dem öligen Desaminierungsprod. des nor-(+)-Pseudoephedrins für nicht bewiesen.

Versuche. Es wurde die Einw. von $NaNO_2$ auf die schwefelsaure u. essigsäure Lsg. des nor-(+)-Pseudoephedrinsulfats, $[\alpha]_{5461}^{20} = +49,3^\circ$, in W., u. auf die essigsäure Lsg. des nor-(+)-Pseudoephedrins, F. 78—79°, $[\alpha]_{5461}^{18} = +38,1^\circ$, in Methanol untersucht. Aus dem öligen Rk.-Prod. wurden folgende Körper isoliert: *Propiophenonsemicarbazone*, $C_{10}H_{13}ON_3$, Platten vom F. 174—175°. — *d,l*-Hydratropaaldehydsemicarbazone, $C_{10}H_{13}ON_3$, aus einer bei der Dest. des Rohöls erhaltenen Fraktion vom Kp. 21 108—110°. Aus Bzl.-P.Ae. rechtwinklige Platten, F. 158—159°. — (+)-Hydratropaaldehydsemicarbazone, $C_{10}H_{13}ON_3$, aus dem Semicarbazidgemisch des sofort nach der Desaminierung aufgearbeiteten Rohöls, aus A. Drusen vom F. 128—130°, $[\alpha]_{5461}^{15} = +42^\circ$ in Essigester, $[\alpha]_{5461}^{14} = +32^\circ$ in A. — Verb. ($C_9H_{10}ON_2$), aus A. Nadeln vom F. 78—79°, $[\alpha]_{5461}^{17} = -216^\circ$ in A. — Phenylacetone semicarbazone, $C_{10}H_{13}ON_3$, aus der Verb. ($C_9H_{10}ON_2$), aus (+)-Hydratropaaldehydsemicarbazone u. aus (+)-2-Phenyl-3-methyläthylenoxyd, F. 196—198°. — (+)-2-Phenyl-3-methyläthylenoxyd, $C_9H_{10}O$, aus dem aus nor-(+)-Pseudoephedrin mit Methyljodid gewonnenen quaternären Ammoniumjodid (SMITH, C. 1927. II. 2404) nach RABE u. HALLENLEBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1900]. 884) als bewegliches Öl, Kp. 19 80—81°, $[\alpha]_{5461}^{25} = +40,2^\circ$ in A. — α -Methyl- β -phenyläthylenglykol, $C_9H_{12}O_2$, bei 24-std. Einw. von 2-n. H_2SO_4 auf (+)-2-Phenyl-3-methyläthylenoxyd bei gewöhnlicher Temp. Dickes Öl, Kp. 12 115—117°, $[\alpha]_{5461}^{17} = -24,8^\circ$ in A. — Verb. $C_{11}H_{16}O_2$, durch Kochen von (+)-2-Phenyl-3-methyläthylenoxyd mit methylalkoh. Kali, helles Öl vom Kp. 14 111—117°, $[\alpha]_{5461}^{25} = +286^\circ$ in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 798—807. 4/5. 1932.) HILLEMANN.

W. Dilthey und H. Steinborn, *Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylkörper mit Aldehyden. Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome. VII.*

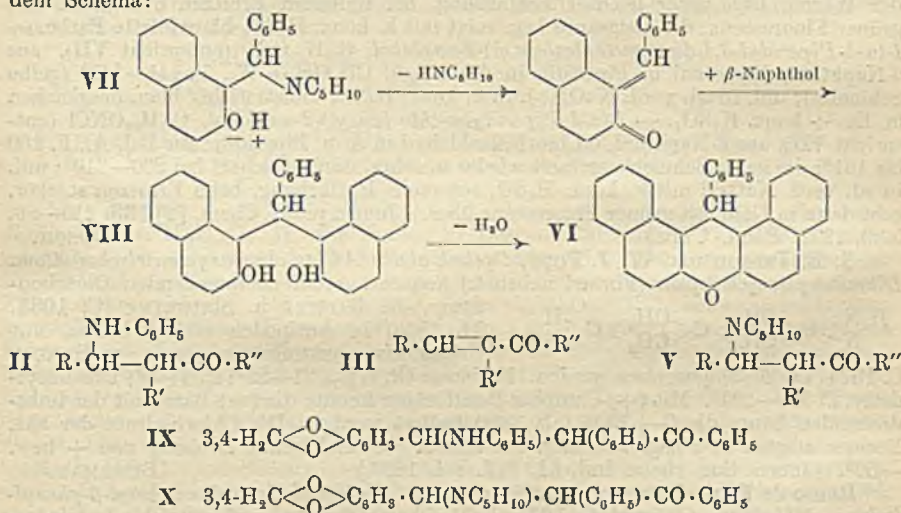
(VI. vgl. C. 1931. II. 994.) Die unter dem Einfluß von organ. Basen verlaufende Rk. zwischen 1 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. reaktionsfähigen Methylenkörpers, also die zu einer Äthylenverb. führende Rk. (erster Teil der KNOEVENAGEL'schen Rk.) ist keine katalyt. Rk., sondern führt über ein Addukt des organ.amins zum Äthylenkörper. — Die Rk. zwischen 1 Mol. Aldehyd u. 2 Mol. eines reaktionsfähigen Methylenkörpers verläuft ebenfalls über das Aminaddukt des Äthylenkörpers. Dieses reagiert aber nicht direkt unter doppelter Umsetzung mit dem zweiten Mol. Methylenkörper weiter, sondern indirekt, indem der unter Abspaltung desamins sich bildende Äthylenkörper die zweite Molekel Methylenkörper additiv aufnimmt. Ist das Aminaddukt des Äthylenkörpers unter den Vers.-Bedingungen unl. oder beständig, so bildet sich kein Biskörper. Ebensovienig entsteht dieser mit solchen Aminen, die mit dem Äthylenkörper keine Addukte liefern. Der zweite Teil der KNOEVENAGEL'schen Rk. ist demnach eine katalyt. Rk., bestehend in der Aktivierung einer Lückenbindung durch das organ. Amin. — Reaktionsfähig zum Äthylenkörper sind primäre u. sekundäre Amine, die mit dem Aldehyd reagieren, zum Biskörper solche Amine, die mit dem Äthylenkörper labile Addukte bilden. Tertiäre Amine sind allgemein weniger wirksam u. dies nur dann, wenn sie als Salze vorliegen. — Es ist wahrscheinlich, daß der Rk.-Verlauf ganz analog ist, wenn statt der organ. Amine Säuren oder Alkalien als Kondensationsmittel verwandt werden. — Der Rk.-Verlauf bei der Kondensation von 1 Aldehyd: 1 Methylenkörper (vgl. DILTHEY u. NAGEL, l. c.) bei Verwendung eines primärenamins ist nicht auf Dibenzylketon beschränkt; die Kondensation wurde auf *Desoxybenzoin* u. *Acetylaceton* mit Aldehyden unter dem Einfluß von Anilin übertragen. Die Verss., die in A., Rk.-Dauer einige Wochen oder Tage, bei Zimmertemp., evtl. dann auf dem W.-Bade ausgeführt wurden, sind in einer Tabelle A zusammengestellt u. zeigen, daß als Zwischenprod. stets der Anilinadduktionskörper II ($R'' = C_6H_5$) erhalten wird, der nicht durch nachträgliche Addition von Anilin an vorgebildeten Äthylenkörper III ($R'' = C_6H_5$) entstanden sein kann, da letzterer Anilin unter den Bedingungen der Kondensation nicht aufnimmt. — *Anilino benzaldehyd* (II, R, R', R'' = C_6H_5), aus 1 oder 2 Mol. *Desoxybenzoin* + 1 Mol. C_6H_5CHO + 1 Mol. $C_6H_5NH_2$ oder aus 1 Mol. *Desoxybenzoin* + 1 Mol. *Benzalanilin*; F. 170—173°. — *Anilinoanisaldehyd*, aus 1 Mol. *Desoxybenzoin* + 1 Mol. *Anisaldehyd* + 1 Mol. Anilin oder aus *Desoxybenzoin* + *Anisalanilin*; F. 156°. — *Anilino piperonaldehyd*, aus *Desoxybenzoin*, Piperonal, Anilin (1:1:1 $\frac{1}{4}$), F. 153—155°. — *Anilino benzalacetylaceton*, aus *Acetylaceton*, C_6H_5CHO , $C_6H_5NH_2$ (1:1:1 $\frac{1}{4}$) oder *Acetylaceton* + *Benzalanilin* (1:1); F. 102—103°. — Bei der Rk.-Folge mit sekundären Aminen (Piperidin) haben DILTHEY u. STALLMANN (C. 1929. II. 570) an dem Beispiel Dibenzylketon + C_6H_5CHO alle Rk. realisiert u. die Zwischenprod. isoliert, wobei der Äthylenkörper III (R u. R' = C_6H_5 , R'' = $CH_2 \cdot C_6H_5$) Piperidin unter den Bedingungen der Kondensation nicht wieder addiert; das Gleiche gilt (nach Schommer) für die Äthylenkörper aus *Anisaldehyd* bzw. Piperonal u. *Desoxybenzoin* (R = $C_6H_4 \cdot OCH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot O_2CH_3$, R' u. R'' = C_6H_5), die auch bei Einw. von Piperidin auf die Hydrochloride der Äthylenkörper kein Piperidinaddukt geben. — In einer Tabelle B werden Verss. zur Kondensation von Methylenkörpern mit Aldehyden mittels sekundärer Amine (Piperidin, Diäthylamin, Monomethylanilin) zusammengestellt. Wenn überhaupt eine Rk. eintrat, resultierte stets das Aminaddukt des Äthylenkörpers auch dann, wenn, wie bei 2 Mol. *Desoxybenzoin* + 1 Mol. C_6H_5CHO , die Bldg. eines Biskörpers begünstigt war; nur in zwei Fällen (vgl. unten) erhielt man nach längerer Rk.-Dauer Biskörper. — Die Aminaddukte entstehen auch dann, wenn der Äthylenkörper unter den Bedingungen der Kondensation das Amin nicht addiert. — Im Gegensatz zu $C_6H_5 \cdot NH_2$ kann Monomethylanilin nicht zur Einleitung einer Kondensation von Aldehyd mit *Desoxybenzoin* verwandt werden; es reagiert anscheinend auch nicht mit Benzaldehyd, auch Diäthylamin erwies sich als negativ. — *Piperidino benzaldehyd* (V; R, R', R'' = C_6H_5), aus *Desoxybenzoin*, C_6H_5CHO u. Piperidin (1 oder 2:1:1 $\frac{1}{4}$ oder 2:1 u. wenig Piperidin) oder *Desoxybenzoin* + *Benzalbispiperidin* (1:1) in A. bei Zimmertemp., oder aus *Benzaldehyd* + *Desoxybenzoin* + Piperidin im Überschuß in Piperidin; aus Bzl. + PAc., F. 155—156°. — *Benzaldehyd*, aus dem Piperidinadditionskörper von *Desoxybenzoin* u. C_6H_5CHO in Eg. auf dem W.-Bade oder aus *Benzaldehyd* + *Desoxybenzoin* in Bzl. + Piperidin im Überschuß; aus A., F. 102°. — *Piperidinoanisaldehyd*, aus *Desoxybenzoin*, *Anisaldehyd*, Piperidin (1:1:1 $\frac{1}{4}$) in A.; aus Bzl. + PAc., F. 149°. — Gibt in Eg. bei 50—60° *Anisaldehyd*, aus h. A., F. 88°. — *Anisaldehyd* gibt + Piperidin im Überschuß in Bzl. bei Zimmertemp. das isomere *Anisaldehyd* vom F. 113°. —

Piperidinopiperonaldesoxybenzoin, aus Desoxybenzoin, Piperonal u. Piperidin (1 : 1 : 1 $\frac{1}{4}$), in A.; aus Bzl. + PAe., F. 159°. — Gibt in Eg. bei 50—60° *Piperonaldesoxybenzoin*, aus h. A., F. 137°. — *Piperonaldesoxybenzoinhydrochlorid* gibt mit Piperidin im Überschuß in Bzl. die beiden Isomeren vom *Piperonaldesoxybenzoin* vom F. 136 u. 126° (statt der von STOBBE u. WILSON, LIEBIGS Ann. 374 [1910]. 283, angegebenen F.F. 128 bis 129° u. 119—120°). — *Piperidinoformaldesoxybenzoin*, aus Desoxybenzoin, CH₂O/ Piperidin (1 : 1 : 1 $\frac{1}{4}$) in A.; aus w. PAe., F. 91°. — *Benzalbisacetessigester*, aus Acetessigester, C₆H₅CHO, Piperidin (1 : 1 : 1 $\frac{1}{4}$) ohne Lösungsm. bei Zim. merctemp. (3 Tage); aus Bzl. + PAe., F. 148—149°. — *Piperidinobenzalacetylaceton*, aus Acetylaceton, C₆H₅CHO u. Piperidin (1 : 1 : 1) ohne Lösungsm.; aus PAe., F. 83—85°. — 1 oder 2 Mol. Acetylaceton gibt mit 1 Mol. *Benzalbis-piperidin* in Bzl. wenig *Benzalbisacetylaceton*, aus Bzl. + PAe., F. 163°. — Verss. zur Kondensation von Desoxybenzoin mit Aldehyden mittels Dimethylanilin hatten ein negatives Ergebnis. — Bzgl. der Rk.-Fähigkeit tertiärer Amine wird festgestellt, daß im Gegensatz zu *Piperidin*, das rasch eine Umwandlung von *Maleinsäuredimethylester* in *Fumarsäuredimethylester* herbeiführt, diese bei *Triäthylamin* nicht eintritt. Wohl aber wird durch das salzsaure Salz des Triäthylamins die Umwandlung herbeigeführt. — Im zweiten Teil der Arbeit wird die Rk.-Folge bei der Kondensation von 2 Moll. Methylenkörper mit 1 Mol. Aldehyd zu Biskörpern diskutiert. — Verss., Benzamaron aus den Piperidin- bzw. Anilinaddukten des Benzaldesoxybenzoin mit einer zweiten Molekel Desoxybenzoin zu erhalten (vgl. Tabelle D im Original), hatten ein negatives Ergebnis. Auch die *Anilin-* u. *Piperidinaddukte* von *Benzalacetylaceton* gaben mit einer zweiten Mol. *Acetylaceton* wenig oder gar kein *Benzalbisacetylaceton*, aus Bzl. + PAe., F. 161°. Trotz der geringen Additionsfähigkeit dieser Äthylenkörper sind ihre Aminaddukte bei der Kondensation der Einzelkomponenten leicht zu erhalten. — In einer Tabelle E werden Kondensationsverss. von C₆H₅CHO mit Benzoylaceton unter verschiedenen Bedingungen zusammengestellt, in verschiedenen Lösungsmm. mit oder ohne Piperidin (vgl. unten). — Die Faßbarkeit des Piperidinadduktes in PAe. ist mit Unlöslichkeit leicht erklärt. Die zum Biskörper führende Rk. in Bzl. kann nur so verstanden werden, daß das Piperidinaddukt in der Bzl.-Lsg. einer Veränderung unterliegt, die gewiß derjenigen analog ist, die nach RUHEMANN u. WATSON (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 1172) das Piperidinaddukt des Benzalacetylacetons in feuchtem A. erleidet. Der Zerfall des Piperidinadduktes muß intramolekular etwa in nachstehendem Sinne stattfinden, wobei der Biskörper entweder direkt oder indirekt nach vorherigem Zerfall in Benzylidenbenzoylaceton u. Benzoylaceton u. gegenseitiger Anlagerung der beiden letztgenannten entsteht (vgl. untenstehendes Schema). — Die Spaltung verläuft anscheinend in A. viel rascher als in Bzl. u. führt bestimmt zum freien Benzoylaceton; denn eine alkoh. Lsg. des Piperidinadduktes gibt mit FeCl₃ sehr bald die für Benzoylaceton charakterist. violette Farbe, im Gegensatz zu der Lsg. in Bzl., in der erst nach einiger Zeit die Farbkr. eintritt. — Aus den Verss. geht hervor, daß der Äthylenkörper auch ohne Katalysator Benzoylaceton addiert (durch Zusammenschmelzen), womit der



Annahme der von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 173) vorgeschlagenen Rk.-Folge eine nicht unwesentliche Stütze gegeben ist; andererseits hat die Bldg. des Benzalbisbenzoylaceton in Bzl. für die Auffassung nach RUHEMANN u. WATSON (l. c.) an Beweiskraft verloren, da der Piperidinadditionskörper für sich allein in Bzl. auch Biskörper liefert. — *Piperidinobenzalbenzoylaceton*, mit verd. NaOH digeriert, F. 118—119°; aus Benzoylaceton, C₆H₅CHO u. Piperidin in PAe. (1 : 1 : 1 $\frac{1}{4}$ oder 2 : 1 : 1 $\frac{1}{4}$ oder 2 : 1; wenig Piperidin) oder aus Benzalbenzoylaceton + Piperidin in PAe. oder 2 Moll. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzalbis-piperidin in PAe. — *Benzalbis-piperidin*, aus Benzalbenzoylaceton + Piperidin im Überschuß, aus Aceton, F. 82°. — *Benzalbisbenzoylaceton*, aus Benzoylaceton, C₆H₅CHO, Piperidin in Bzl. (2 : 1 : 1 $\frac{1}{4}$); aus 10%ig. Essigsäure u. Bzl., F. 183—185°; aus Benzoylaceton (2 Moll.), C₆H₅CHO (1 Mol.), Piperidin (ca. 0,1 Mol.) in Bzl.; F. 207—210°; aus 2 Moll. Benzoylaceton + 1 Mol. Benzalbis-piperidin in Bzl. (?); F. 148—150° (Zers.); mit konz. H₂SO₄ bei 80°:

gelbe Lsg. mit grüner Fluoreszenz; aus 1 Mol. Piperidinobenzalbenzoylacetone + 1 Mol. Benzoylacetone in Bzl.; F. 202—204°; aus 1 Mol. Piperidinokörper $C_6H_5CH(NC_5H_{10})CH(CO \cdot CH_3)(CO \cdot C_6H_5)$ + 1 Mol. Benzoylacetone + C_6H_5CHO in Bzl.; F. 202—204°; durch Auflösen des Piperidinokörpers in Bzl., F. 213—214°; aus Piperidin + Benzalbenzoylacetone in Bzl., F. 188° (Zers.); aus 1 Mol. Benzalbenzoylacetone + 1 Mol. Benzoylacetone ohne Lösungsm. bei 115°; aus A., F. 204—205°. — Alle diese über 184° bis gegen 213° schm. Kondensationsprodd. sind als Biskörper anzusprechen; sie geben mit k. konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg., die beim langsamen Erhitzen auf ca. 80° in Orange mit grüner Fluoreszenz übergeht (Pyreniumsalzbdg.); in Bzl. nur wl. (im Gegensatz zu KNOEVENAGEL). — Benzalbenzoylacetone u. sein Piperidinaddukt dagegen sind l. in k. konz. H_2SO_4 gelb, ohne Änderung bei 80°. — Benzalbenzoylacetone (B.), aus dem Piperidinadditionskörper in Eg.; aus Bzl. + PAc., F. 98—99°; aus 1 Mol. Piperidinokörper + 1 Mol. Benzoylacetone in C_6H_5CHO . — Der Piperidinokörper gibt mit Pikrinsäure in Bzl. Piperidinpikrat + B. — 1 Mol. Piperidinokörper gibt mit 1 Mol. Benzoylacetone in Eg. bei 118° B. + Benzoylacetone, bei Zimmertemp. B., in 50%/ig. Essigsäure bei Zimmertemp. B. + Benzoylacetone. — Der Piperidinadditionskörper gibt in A. bei Zimmertemp. N-freies Prod., aus Bzl. + PAc., F. 107—108°. — Negativ verliefen die Rkk. 1 Mol. Benzalbenzoylacetone + 1 Mol. Benzoylacetone in A. auf dem W.-Bad; Benzoylacetone + Piperidin + Anisaldehyd oder Piperonal oder m-Nitrobenzaldehyd (1:1:1). — In einer Tabelle F werden Verss. zur Kondensation von β -Naphthol u. C_6H_5CHO mit rauchender HCl u. mit sekundären Aminen zusammengestellt. — HEWITT u. TURNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 202) hatten ein Gemisch von VI u. VIII in Händen; Verb. VIII (l. in NaOH) erhält man, wenn man das Rohprod. der Kondensation nach CLAUSEN (LIEBIGS Ann. 237 [1897]. 261) mit CS_2 extrahiert. — Die in Tabelle F angegebenen Verss. sprechen gegen die Auffassung von LITTMANN u. BRODE (C. 1931. I. 3235), werden aber leicht verständlich, wenn man annimmt, daß der Kondensation zum Biskörper die intramolekulare Aminabspaltung u. Bldg. eines Äthylenkörpers, der aber nicht gefaßt werden konnte, vorausgehen muß, entsprechend dem Schema:



Anhydrid des Benzalbis- β -naphthols (VI), aus VIII in Eg. bei 118°; aus Eg., F. 190°. — 2 Moll. β -Naphthol geben mit 1 Mol. C_6H_5CHO u. wenig oder 1 Mol. Piperidin in A. Verb. VII, aus sd. Bzl., F. 198°. — 1 Mol. VII + 1 Mol. β -Naphthol geben in C_6H_5CHO auf dem W.-Bade keine Bldg. von VIII. — 1 Mol. VII + 1 Mol. β -Naphthol geben in Eg. bei 118° VI, in Chlorbenzol bei 132° wenig VIII. — VII bleibt unverändert in sd. A. (in h. gelb, in k. farblos l.); gibt in sd. Eg. wenig VI. — Das Dimethylaminaddukt bleibt unverändert in sd. A., F. 162°; l. in h. A. gelb, in k. farblos. — 1 Mol. Dimethylaminaddukt gibt mit 1 Mol. β -Naphthol in A. auf dem W.-Bad nicht VIII, in Eg. bei 118° VI, in Chlorbenzol bei 132° VIII. — Das Dimethylaminaddukt gibt in sd. Eg. wenig VI, mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Benzaldehyds. — 1 oder 2 Moll.

β -Naphthol geben mit 1 Mol. C_6H_5CHO in A. bei Zimmertemp. keine Rk. — 2 Moll. β -Naphthol geben mit 1 Mol. C_6H_5CHO in Eg. bei 118° wenig VI.

Versuche. *1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxopropan*, $(C_{26}H_{26}O_2N = (p)\text{-CH}_3\text{O}\cdot C_6H_4\cdot CH(NHC_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Desoxybenzoin, Anisalanilin in A.; F. 156° ; mit h. konz. H_2SO_4 wird der gelbliche Körper rot. — *1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxopropan*, $C_{28}H_{26}O_3N$ (IX), aus Desoxybenzoin, Piperonal u. Anilin in A.; F. $153\text{--}155^\circ$; l. in k. konz. H_2SO_4 rot. — *1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-3-oxopropan*, $C_{26}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH(NC_5H_{10})\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus 1 Mol. Desoxybenzoin in A. + 1 Mol. C_6H_5CHO u. $1\frac{1}{4}$ Mol. Piperidin; aus Bzl.-P.Ac., F. 155° ; l. in h. konz. H_2SO_4 rotbraun. — *1-(4-Methoxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxopropan*, $C_{27}H_{29}O_2N = (p)\text{-CH}_3\text{O}\cdot C_6H_4\cdot CH(NC_5H_{10})\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Desoxybenzoin, Anisaldehyd u. Piperidin (1:1:1 $\frac{1}{4}$) in A.; aus Bzl.-P.Ac., F. 149° ; l. in w. konz. H_2SO_4 rot. — *1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxopropan*, $C_{27}H_{27}O_3N$ (X), aus Desoxybenzoin, Piperonal u. Piperidin (1:1:1 $\frac{1}{4}$); aus Bzl. + P.Ac., F. 159° ; l. in konz. H_2SO_4 rot. — *1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxopropan*, $C_{20}H_{23}ON = H_2C(NC_5H_{10})\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Desoxybenzoin in A. + wss. 40% ig. Formaldehydsg. u. Piperidin; aus w. P.Ac., F. 91° ; l. in konz. H_2SO_4 rotbraun. — *1-Phenyl-1-piperidino-2-acetyl-3-oxobutan*, $C_{17}H_{23}O_2N$, aus Acetylaceton, C_6H_5CHO u. Piperidin (1:1:1) neben Benzalbisacetylaceton; aus sd. P.Ac., F. $83\text{--}85^\circ$, wird an der Luft gelb; l. in h. konz. H_2SO_4 rot. — *1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-3-oxobutan*, $C_{22}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NC_5H_{10})\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, aus Benzoylaceton in P.Ac., C_6H_5CHO u. Piperidin (1:1:1 $\frac{1}{4}$); mit verd. NaOH gereinigt, F. $118\text{--}119^\circ$ (gelbe Schmelze). — *Benzalbis- β -naphthol*, $C_{27}H_{30}O_2$ (VIII), aus β -Naphthol u. C_6H_5CHO in A. mit rauchender HCl; aus sd. A., F. $204\text{--}205^\circ$; l. in sd. verd. NaOH; mit k. konz. H_2SO_4 Rotfärbung. — *1-(α -1-Piperidyl-*p*-methoxybenzyl)-2-naphthol*, $C_{22}H_{25}O_2N$ (entspricht VII), aus β -Naphthol, Anisaldehyd in A. u. Piperidin (1:1:1 $\frac{1}{4}$); aus Bzl. + A., F. $137\text{--}139^\circ$ (gelbe Schmelze); unl. in sd. verd. NaOH; die Lsg. in h. A. u. h. Eg. ist gelb; bei Abkühlen in A. farblos, in Eg. nicht ganz farblos; wl. in k. konz. H_2SO_4 , in der Wärme Lsg. unter leichter Rotfärbung, bei weiterem Erhitzen orange gelb mit grüner Fluorescenz; die essigsaurer Lsg. zeigt mit k. konz. H_2SO_4 blauviolette Farbe. — *1-(α -1-Piperidyl-3,4-dioxy-methylenbenzyl)-2-naphthol*, $C_{23}H_{23}O_3N$ (entspricht VII), aus β -Naphthol, Piperonal u. Piperidin in A.; aus h. CH_3OH + W., F. $141\text{--}143^\circ$ (gelbe Schmelze); unl. in sd. verd. NaOH; l. in k. konz. H_2SO_4 violettstichig blau, desgleichen in Eg. + konz. H_2SO_4 . — *1-(α -1-Piperidyl-*o*-chlorbenzyl)-2-naphthol*, $C_{22}H_{22}ONCl$ (entspricht VII), aus β -Naphthol, *o*-Chlorbenzaldehyd in A. u. Piperidin; aus Bzl.-A., F. 160 bis 161° ; die gelbe Schmelze erstarrt wieder u. schm. dann unscharf bei $200\text{--}210^\circ$; unl. in sd. verd. NaOH; mit k. konz. H_2SO_4 schwache Rotfärbung, beim Erhitzen stärker, geht dann in Gelb mit grüner Fluorescenz über. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 219—56. 30/3. 1932. Bonn, Univ.)

BUSCH.

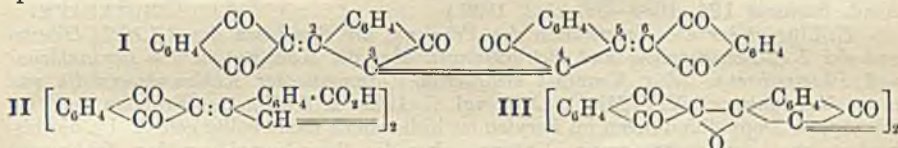
S. E. Janson und W. J. Pope, *Optisch-aktive Amine ohne asymmetrisches Atom*.

Diaminospirocycloheptan (Formel nebenst.) konnte aus der entsprechenden Dicarbonsäure, die BACKER u. SCHURINK (C. 1931. II. 1856) in Antipoden zerlegt haben, mit Stickstoffwasserstoffsäure (vgl. v. BRAUN, C. 1931. II. 2089) gewonnen werden. Farbloses Öl, Kp_{12} $91\text{--}92^\circ$; F. $7\text{--}8^\circ$; Dibenzoylderiv. F. $223\text{--}224^\circ$. Mit (+)-Campher- β -sulfosäure konnte die (+)-Base, mit der linksdrehenden Säure die (–)-Base (als Salz) isoliert werden. Die Chlorhydrate der akt. Formen zeigten in 2% ig. wss. Lsg. bei 4358 \AA eine molekulare Drehung von + bzw. -30° . (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 316. 8/4. 1932.) BERGMANN.

Remo de Fazi, *Untersuchungen über Indone. Halogenderivate des α -Äthyl- β -phenylindons*. XII. Mitt. (XI. vgl. C. 1931. I. 3556.) α -Äthyl- β -phenyl- α,β -dichlorhydrindon, $C_{11}H_{14}OCl_2$, durch Einleiten eines trockenen Chlorstromes in α -Äthyl- β -phenylindon in CCl_4 bei 0° bis -5° . Prismen, F. $113\text{--}114^\circ$. Dieselbe Verb. wurde früher (vgl. C. 1930. II. 395) bei $+5^\circ$ mit dem F. $96\text{--}97^\circ$ erhalten. Liefert bei der Einw. von Cu kein Truxon, sondern die Ausgangsverb. zurück. α,α' -Diäthyl- β,β' -diphenyl- β,β' -dibromdihydrindon, $C_{33}H_{28}O_2Br_2$, durch Zufügen einer 10% ig. Lsg. von Brom in Eg. zu α -Äthyl- β -phenylindon in trockenem Ä. F. $111\text{--}112^\circ$. Früher (l. c.) F. $107\text{--}108^\circ$. Liefert bei längerem Sieden in Ggw. von Cu die Ausgangsverb. zurück. Aus den Mutterlaugen wird eine isomere Verb. vom F. $153\text{--}153,5^\circ$ (früher, l. c., F. $149\text{--}150^\circ$) erhalten, die ebenfalls bei längerem Sieden in Ggw. von Cu kein Truxon, sondern die Ausgangsverb. zurückliefert. Bei kurzem Sieden (40—45 Min.) in Ggw. von Cu entstehen zwei andere Diäthyl-

diphenyldibromdihydrindone, u. zwar aus der Verb. vom F. 111—112° eine goldgelbe Verb. $C_{31}H_{28}O_2Br_2$ vom F. 160—162°, aus der Verb. vom F. 153—153,5° eine Verb. $C_{34}H_{28}O_2Br_2$ vom F. 145—147°. Für alle Verbb. stellt Vf. Konst.-Formeln zur Diskussion u. weist auf die Analogie im Verh. der Doppelbindung der Indone mit der Doppelbindung des Cholesterins, besonders gegen Brom, hin. (Gazz. chim. Ital. 62. 101—07. Febr. 1932. Messina, Univ.) FIEDLER.

Gustav Wanag, *Oxydationsprodukte von Indandion-(1,3) und von Bindon*. *Indandion* liefert, in organ. Lösungsmm. mit PbO_2 behandelt, ein schwarzviolett, kristallines Prod. Dieses ist jedoch kein direktes Oxydationsprod. des Indandions, sondern leitet sich von dessen Kondensationsprod., dem Anhydrobisindandion oder *Bindon*, ab, aus welchem es durch Oxydation mit PbO_2 mit guter Ausbeute erhalten wird. Von großem Einfluß ist hierbei das Lösungsm., denn unter sonst gleichen Bedingungen war die Rk. in Bzl. nach 12, in Chlf. nach 2 Stdn. u. in Pyridin schon nach 20 Min. beendet. In Pyridin ist aber die Ausbeute geringer, weil sich *Bindon* in demselben leicht weiter kondensiert u. oxydiert. Obiges Oxydationsprod. besitzt nach Analysen, Mol.-Gew.-Bestst. u. Eigg. Formel I. Es sind 2 Stereoisomere möglich; auf Grund gewisser Beobachtungen liegt die *trans*-Form vor. I reagiert mit 2 Moll. Phenylhydrazin u. bildet leicht Molekülverbb.; rein dargestellt wurden bisher die Verbb. mit 1 Mol. Chlf. u. $\frac{1}{6}$ Mol. Pyridin. — Durch Alkalien wird I zu einer Dicarbonsäure hydrolysiert, welche zu unbeständig ist, um rein darstellbar zu sein, u. als *Na*-Salz analysiert wurde. Sie geht unter *W*-Abspaltung leicht in I zurück u. besitzt wahrscheinlich Formel II. — I ist nur in festem Zustand u. in Chlf.-Lsg. beständig, während es in anderen Lösungsmm. [Pyridin, $(CH_3)_2SO_4$, Eg.] infolge Luftydation u. desgleichen durch Behandeln mit Br in ein gelbes, unschmelzbares Prod. übergeht, welches 2 O mehr enthält u. wahrscheinlich Formel III besitzt. Durch Laugen wird III, analog I, zu einer II analogen Säure aufgespalten, welche auch durch Oxydation von II erhältlich u. in freier Form noch unbeständiger ist als II. Selbst in wss. Suspension spaltet sie allmählich *W*. ab u. bildet III zurück. In gewissen Lösungsmm. u. bei der getrockneten Säure verläuft diese Umwandlung sehr schnell. — Die Oxydierbarkeit durch PbO_2 kann als spezif. Rk. auf *Bindon* dienen.



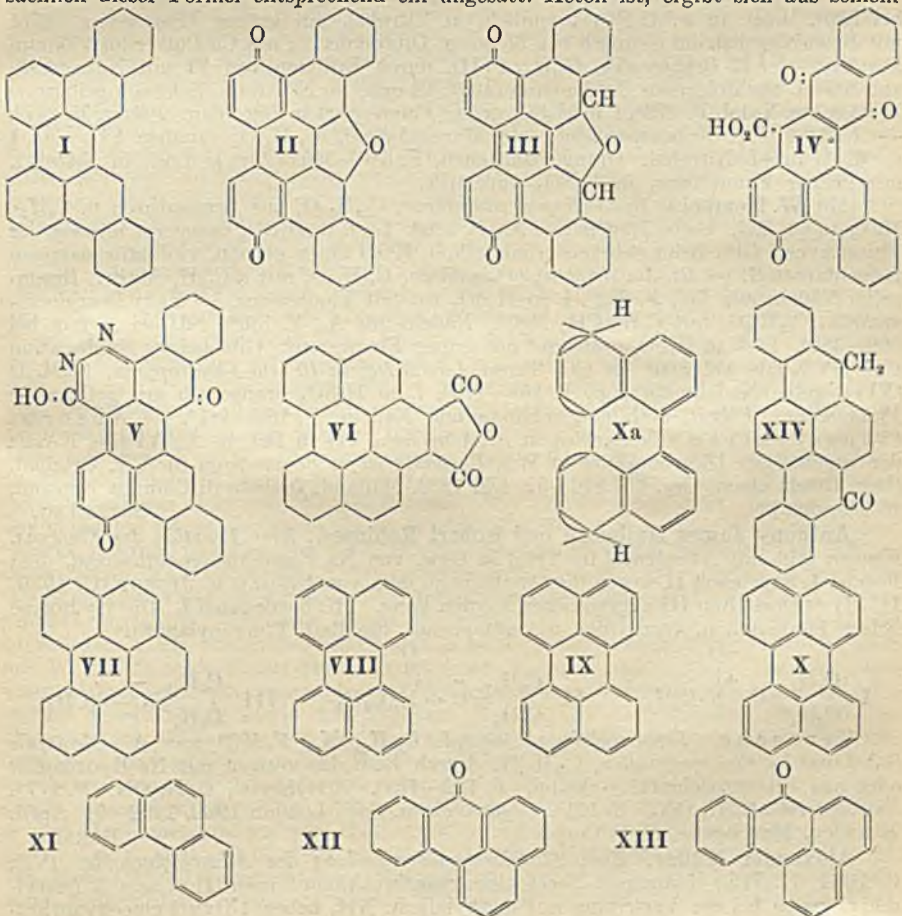
Versuche. *trans-1,6-Diphthaloyl-2,3,5,4-dibenzoylethenhexatrien-(1,3,5)* oder *trans-Bisbindonylen*, $C_{30}H_{16}O_6$ (I). 5 g *Bindon* in 125 cem Chlf. mit 6—7 g PbO_2 2 Stdn. gekocht, Prod. abfiltriert, durch Aufschlänmen vom PbO_2 getrennt, Rückstand mit Eg. erwärmt u. gewaschen. Rohprod. zu je 0,8 g mit 100 cem Chlf. 3—5 Min. geschüttelt, Filtrat 1 Stde. gekocht. Nd. ist die *Chlf*-Verb., $C_{30}H_{16}O_6 \cdot CHCl_3$, schwarzviolett, feinkristallin, u. Mk. rhomb. Blättchen, F. 340° (Zers.), zl. in Pyridin, Nitrobenzol u. einigen Estern, sonst wl. mit tiefblauvioletter Farbe. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, bei längerem Stehen dunkelgrün. Das Chlf. wird erst bei 100—110° völlig abgegeben. *Pyridinverb.*, $C_{36}H_{16}O_6 \cdot \frac{1}{6} C_5H_5N$. — *Bisphenylhydrazon*, $C_{48}H_{28}O_4N_4$. Darst. in Chlf. Aus Pyridin + A. Anilin + A. violetschwarz, feinkristallin, F. > 280°. Lsg. in konz. H_2SO_4 violett, blau, grün, in alkoh. NaOH braunrot. — *trans-1,2,5,6-Dioxydibisbindonylen*, $C_{36}H_{16}O_8$ (III). 1. I mit Br kurz erwärmt, mit Ä. gewaschen, aus Nitrobenzol umkristallisiert, mit A. ausgekocht. 2. I mit Eg. u. etwas Br bis zur rein gelben Färbung des Nd. erwärmt, zur Entfernung eines Nebenprod. mit wenig Nitrobenzol ausgekocht. 3. I in Pyridin mehrere Stdn. gekocht, Nd. in Trichloressigsäure gel., mit Eg. gefällt u. ausgekocht. 4. I in h. Eg. suspendiert, mit etwas konz. H_2SO_4 versetzt u. bis zur Gelbfärbung des Nd. erwärmt (bestes Verf.). 5. I in Chlf. mit Br mehrere Tage stehen lassen u. verdampft. Mkr. gelbe Nadelchen, über 360° sublimierend. — *trans-1,6-Diphthaloyl-2,5-di-[o-carboxyphenyl]-hexatrien-(1,3,5)* (kurz „*trans-Säure*“) (II). I mit $2\frac{1}{6}$ lg. NaOH bis zur Lsg. gekocht, permanganatfarbenes Filtrat mit Säure gefällt, Nd. säurefrei gewaschen. Violettstichig braun, etwas l. in *W*. (rot), l. in Ä. (braunviolett). Letztere Lsg. wird auf Zusatz von Pyridin blauviolett u. scheidet I aus. Aus der frisch gefällten Säure durch Verdampfen mit Soda das *Na*-Salz, $C_{36}H_{16}O_8Na_2$, nach Auskochen mit Aceton, Ausziehen mit absol. A. u. Verdampfen grauschwarzes, in dünner Schicht

violettrot Pulver. — *trans-Dioxidosäure*. Lsg. von II in überschüssiger Lauge mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, mit HCl gefällt. Am besten als wss. Suspension aufbewahren. Durch Lösen in sd. Sodalg., Eintropfen von verd. Essigsäure bis zum bleibenden Nd. u. Fällen des Filtrats mit A. das *Na-Salz*, $C_{30}H_{18}O_{10}Na_2$. Aus der h. Lsg. desselben mit $MgSO_4$ das *Mg-Salz*, $C_{30}H_{18}O_{10}Mg$, gelb, feinkristallin, u. Mk. Stäbchen. *Ca-* u. *Sr-Salz* ähnlich; swl. *Ba-Salz* Blättchen. Das *bas. Pb-Salz*, $C_{30}H_{18}O_{10}Pb$, PbO , $\frac{1}{2} C_6H_5N$, wurde durch Erhitzen von Indandion in Pyridin mit PbO_2 , Fällen des Filtrats mit A. u. Umfällen aus Pyridin + A. als braungelbes, amorphes Pulver erhalten. (LIEBIGS Ann. 494. 107—16. 20/4. 1932. Riga, Univ.) LINDENBAUM.

Marius Badoche, *Untersuchungen über die gefärbten Kohlenwasserstoffe: ein blauer Kohlenwasserstoff*. (Vgl. C. 1932. I. 2951.) Wie schon l. c. mitgeteilt, wurden aus der Organo-Na-Verb. des KW-stoffs $C_{32}H_{26}$ außer den schon beschriebenen 2 noch 3 weitere KW-stoffe erhalten, ein blauer u. 2 farblose. — Der blaue KW-stoff bildet tief dunkle, daher schwarz erscheinende Nadeln mit violetter Reflex, F. gegen 465° (bloc), unter ca. 0,001 mm Druck ab 260° sublimierend, swl. (1,5: 10000 in Chlf.). Lsgg. trotzdem tiefblau oder blaugrün, rotviolett fluoreszierend. Absorptionsspektrum in Chlf. zeigt Maxima bei 6100, 5650 u. 5200 Å. Der KW-stoff enthält etwas weniger H als $C_{42}H_{26}$, vielleicht infolge weiterer Cyclisierung oder Eliminierung der beiden C_6H_5 u. Übergang in $C_{30}H_{18}$ oder annähernd. — Der eine der beiden farblosen KW-stoffe schm. gegen 400° (bloc) u. ist swl. (ca. 4: 10000 in Chlf.) mit violetter Fluorescenz. Er enthält 2 H mehr als der blaue KW-stoff, entsteht aus diesem durch Hydrierung u. geht in denselben glatt durch Erhitzen mit PbO , teilweise auch durch Erhitzen an der Luft oder in geschm. Campher zurück. — Der andere farblose KW-stoff zeigt 2 FF. (bloc), zuerst gegen 245° unter Verlust von $\frac{1}{2} C_6H_6$, dann 286 — 287° u. ist zl. in Bzl. (3: 100 bei Raumtemp.) mit violetter Fluorescenz. Er besitzt die prozent. Zus. des Rubrens u. seiner Isomeren, aber ein geringeres Mol.-Gew., nämlich 392 in Bzl., 446 in Campher, welche Werte besser mit der Formel $C_{30}H_{21}$ übereinstimmen. Er wäre also durch Austausch eines C_6H_5 gegen H entstanden u. würde ein Isomeres des Dephenylrubrens sein (DUFRAISSE u. BADOCHÉ, C. 1931. II. 2461). Er geht durch Erhitzen mit PbO ebenfalls in den blauen KW-stoff über, aber mit schlechterer Ausbeute als der vorige KW-stoff. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1086—88. 21/3. 1932.) LINDENBAUM.

E. Clar, *Über die Konstitution des Perylens; die Synthesen des 2,3,10,11-Dibenz- und des 1,12-Benzperylens und Betrachtungen über die Konstitution des Benzanthrone und Phenanthrens. (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge. XIV. Mitt.)* (XII. vgl. C. 1932. I. 2845.) Das Problem der Verteilung der Doppelbindungen im Perylen ist bisher noch nicht völlig gelöst. Da die bisherigen chem. u. spektrograph. Unters. über die Benzohomologen des Anthracens zu Aufschlüssen über dessen Konst. geführt haben, schien es an der Zeit, die dort erworbenen Erfahrungen auf das Perylen anzuwenden. Es handelte sich zunächst um die Darst. von Benzohomologen des Perylens. 2,3,10,11-Dibenzperylen (I) ist sehr bequem zugänglich durch Einw. von $AlCl_3$ auf 9-Bromphenanthren oder Phenanthrendibromid (dessen Isolierung nicht notwendig ist) in Bzl.-Lsg. Die Bldg. schließt die Entstehung des isomeren 2,3,8,9-Dibenzperylens nicht aus; dieser Rk.-Verlauf ist aber, abgesehen vom Verh. des KW-stoffs bei der Oxydation, deshalb unwahrscheinlich, weil I auch aus Phenanthren allein, wenn auch in geringerer Ausbeute, entsteht; in diesem Falle reagieren wohl nur die 9,10-Stellungen des Phenanthrens. Bei der Synthese aus Phenanthren wird die Ausbeute durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie $SnCl_4$, erhöht; doch erhält man bei Verwendung von Nitrobzl. statt I ein farbloses Prod. von unbekannter Natur. Die Bldg. von I führt offenbar über eine Anzahl Additionsrkk. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. liefert I ein Chinon, das mit $H_2N \cdot NH_2$ kein Azin bildet; es enthält 3 O; da keine OH-Gruppe nachweisbar ist, liegt wohl 2,3,10-Dibenz-1,12-furano-3,9-perylenchinon (II) oder dessen Dihydroderiv. III vor; die Analysen deuten mehr auf III. Weitere Oxydation von II bzw. III liefert eine Säure IV; eine noch weitere Oxydation hat sich nicht durchführen lassen. Die Konst. der Säure IV u. die des daraus erhältlichen Azins (V) ist nicht völlig sicher. — Von allen arom. KW-stoffen haben sich bisher nur Anthracen u. seine Analogen mit M.-A. (= Maleinsäure-Anhydrid) u. Chinon kondensieren lassen. Perylen reagiert beim Schmelzen oder in sd. Xylol nicht mit M.-A.; das Gemisch zeigt Gelbfärbung (Mol.-Verb.), gleichzeitig verschwindet die Fluorescenz des Perylens. Dagegen erfolgt Rk. in sd. Nitrobzl., u. zwar unter gleichzeitiger Oxydation, das Rk.-Prod. ist das Anhydrid der 1,12-Benzperylen-Bz.-1-Bz.-2-dicarbonensäure (VI), die sich zum

KW-stoff VII decarboxylieren läßt. Die Rk. zwischen Perylen u. M.-A. beginnt abweichend von der Regel von KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. 1930. II. 3551) nicht an den Enden, sondern in der Mitte des konjugierten Systems. Ein ähnliches Säureanhydrid wie VI entsteht auch aus I u. M.-A. — Für Perylen kommen 3 Formeln (VIII, IX u. X) mit verschiedener Verteilung der Doppelbindungen in Frage. Die symm. Formel VIII widerspricht dem chem. u. spektrograph. Verh. des Perylens u. seiner Derivv. Die einmalige Addition von M.-A. u. die überwiegende Bldg. des 3,9-Chinons bei der Oxydation lassen sich am besten mit X erklären; diese Formel entspricht auch am besten der Tatsache, daß die Einlagerung der endständigen Doppelbindungen des Tetracensystems in die neu hinzukommenden Bzl.-Kerne keine prinzipielle Änderung der Absorption bewirkt; bei der Formel VIII müßte die Absorption von I sich von der des Perylens ebenso unterscheiden, wie die des Phenanthrens von der des Naphthalins. Als opt. wirksamer Zustand des Perylens ist wahrscheinlich Xa zu betrachten. — Während sich das opt. Verh. von I nicht erheblich von dem des Perylens unterscheidet, zeigt VII noch eine Absorptionskurve vom Perylentypus, aber unter starker Verschiebung nach Ultraviolett; die Konjugation in X wird durch die Einlagerung des Bzl.-Kernes zerstört. — Die gleichzeitige Bldg. von 3,9- u. 3,10-Derivv. bei manchen Rkk. des Perylens deutet auf ein Gleichgewicht zwischen der phenanthrenchinoiden Form X u. der anthrachinoiden IX. — *Phenanthren* u. *Benzanthron* reagieren nicht mit M.-A. Dies spricht eindeutig für die Formel XI des Phenanthrens u. für die Formel XII bzw. XIII des Benzanthrone. Daß Benzanthron tatsächlich dieser Formel entsprechend ein ungesätt. Keton ist, ergibt sich aus seinem

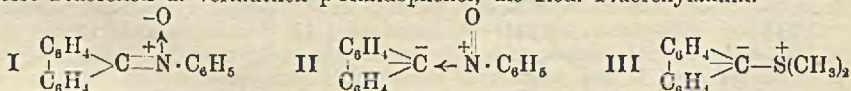


Verh. gegen R-MgX-Verbb. Während Benzoylnaphthalin am CO reagiert, tritt beim Benzanthron der Aryl- bzw. Alkylrest an die ungesätt. C-Atome. Von den so erhaltenen Prodd. liefert das Phenylbenzanthron bei der Oxydation Anthrachinon-1-carbonsäure, mit alkoh. KOH einen grünen Küpenfarbstoff; das Benzylbenzanthron gibt über Pt-Kohle bei 300° das 4,5,8,9-Dibenz-10-keto-3-hydropyren von DZIEWONSKI u. MOSZEW (C. 1931. I. 2875). Die Extinktionskurve des Benzanthrons ist seinem chem. Verh. entsprechend ziemlich kompliziert.

Versuche. 2,3,10,11-Dibenzperylen, $C_{28}H_{18}$ (I), durch Einw. von $AlCl_3$ in Bzl. auf Phenanthren allein u. in Ggw. von $SnCl_4$ oder Br u. auf 9-Bromphenanthren. Goldgelbe Nadeln aus Xylol oder Nitroblz., F. 343°. Pikrat, braune Nadeln, Zers. 240°. — (Dihydro ?)-1,2-furano-2,3,10,11-dibenzperylen, $C_{28}H_{12}O_3$ (II) oder $C_{28}H_{14}O_3$ (III), aus I u. CrO_3 in Eg. Braune Nadeln aus Nitroblz., F. 360—365° (Zers.). Lösl. in Nitroblz. violettrot, in H_2SO_4 rotbraun, in Hydrosulfid orangerot. Wird durch Hydrazin, Phenylhydrazin u. KJ in Eg. reduziert. — [*p*-Naphthochinono-2',3',3,4-benzanthron-(Bz.-3)]-carbonsäure-(2), $C_{26}H_{12}O_5$ (IV ?), durch weitere Oxydation von I oder II bzw. III. Braunrote Nadeln aus Nitroblz. Sintert bei 270°, F. 295° (Zers.). Lösl. in H_2SO_4 gelbbraun, in Hydrosulfid erst grün, dann orangebraun. Na-Salz, blauviolett. Gibt mit Hydrazinhydrat in Pyridin das Azin $C_{20}H_{12}O_3N_2$ (V ?), in der Durchsicht tiefviolette Nadeln aus Nitroblz., F. 410° (Zers.). L. in Nitroblz. rot mit oranger Fluoreszenz, in H_2SO_4 violett, Küpe orangefarben. Na-Salz blaugrün. — 1,12-Benzperylen-Bz.-1-Bz.-2-carbonsäureanhydrid, $C_{24}H_{10}O_3$ (VI), aus Perylen u. M.-A. in sd. Nitroblz. Orange Nadeln aus Nitroblz., sintert bei 415°, zers. sich bei 465—470°. Sublimiert im Vakuum bei 320°. Lösl. in w. H_2SO_4 bräunlich, in Nitroblz. mit grüner Fluoreszenz. Gibt mit Br in Nitroblz. ein Gemisch von Mono- u. Dibromderiv., mit Cu-Pulver im Vakuum Perylen. — 1,12-Benzperylen, $C_{22}H_{12}$ (VII), durch Erhitzen von VI mit Natronkalk auf 300° u. nachfolgendes Sublimieren (400°, 12 mm) im N-Strom. Schwach gelbgrüne Platten aus Xylol, F. 273°, l. in H_2SO_4 grün. Fluoresciert in Lsg. blau. Pikrat, F. 267°. — 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen-carbonsäureanhydrid, $C_{32}H_{14}O_3$ (analog VI), aus I u. M.-A. in sd. Nitroblz. Orange Blättchen, F. 380—390° (Zers.). Lösl. in Nitroblz. mit grüner Fluoreszenz, in H_2SO_4 violettrot.

(Mit W. Hempel.) Bz.-3-Phenylbenzanthron, $C_{23}H_{14}O$, aus Benzanthron u. C_6H_5 -MgBr in sd. Bzl. Gelbe Nadeln aus A., F. 186°. Lösl. in H_2SO_4 orangerot mit starker Fluoreszenz. Gibt beim Schmelzen mit alkoh. KOH einen grünen, violanthronartigen Küpenfarbstoff. — Bz.-3- α -Naphthylbenzanthron, $C_{27}H_{16}O$, mit α - $C_{10}H_7$ -MgBr. Braungelbe Nadeln aus Eg., F. 222°, l. in H_2SO_4 rot mit Fluoreszenz. — 2 (?) -Benzylbenzanthron, $C_{24}H_{16}O$, mit C_6H_5 - CH_2 -MgCl. Nadeln aus A., F. 136°. Sd. bei 12 mm bei 300—350°. Lösl. in H_2SO_4 orangerot mit grüner Fluoreszenz. Gibt bei der Sublimation über Pt-Kohle bei 300° im CO_2 -Strom 4,5,8,9-Dibenz-10-keto-3-hydropyren, $C_{24}H_{14}O$ (XIV), gelbe Nadeln aus Eg., F. 169—170°, l. in H_2SO_4 orangegelb mit gelbgrüner Fluoreszenz. Pikrat, stahlblau schimmernde Nadeln, F. 180—181°. — Absorptionsspektren von Perylen in A., I in Bzl., VII in Bzl. u. A., VI (als K-Salz der zugehörigen Dicarbonsäure in W.), Phenanthren u. Benzanthron in A. s. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 846—59. 4/5. 1932. Mailand, Istituto di Chimica Ronzoni, u. Dresden.) OSTERTAG.

Anthony James Hailwood und Robert Robinson, Eine Reaktion des Fluorens. Fluoren gibt mit Nitrobenzol in Xylol in Ggw. von Na Fluorenylidenanilinoxyd, dem Formel I, aber auch II wegen der Analogie zu dem von INGOLD u. JESSOP (C. 1930. II. 31) dargestellten III zugesprochen werden kann. Vff. bevorzugen I. Die Hydrolyse liefert Fluorenon u. vermutlich *p*-Amidophenol, die Red. Fluorenylanilin.

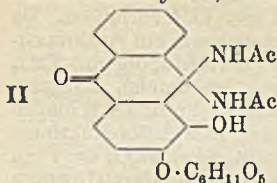


Versuche. Fluorenylidenanilinoxyd, $C_{19}H_{13}ON$. F. 193° aus A. Neutrale Substanz. — Fluorenylanilin, $C_{19}H_{15}N$. Durch Red. des vorigen mit Na-Hydrosulfid oder aus Fluorenylchlorid + Anilin. F. 122—123°. Acetylderiv., $C_{21}H_{17}ON$. F. 177°. Nitrosoderiv., $C_{19}H_{14}ON_2$. F. 104°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1292—93. April. Blackley, Manchester, B. D. Corp.) BERSIN.

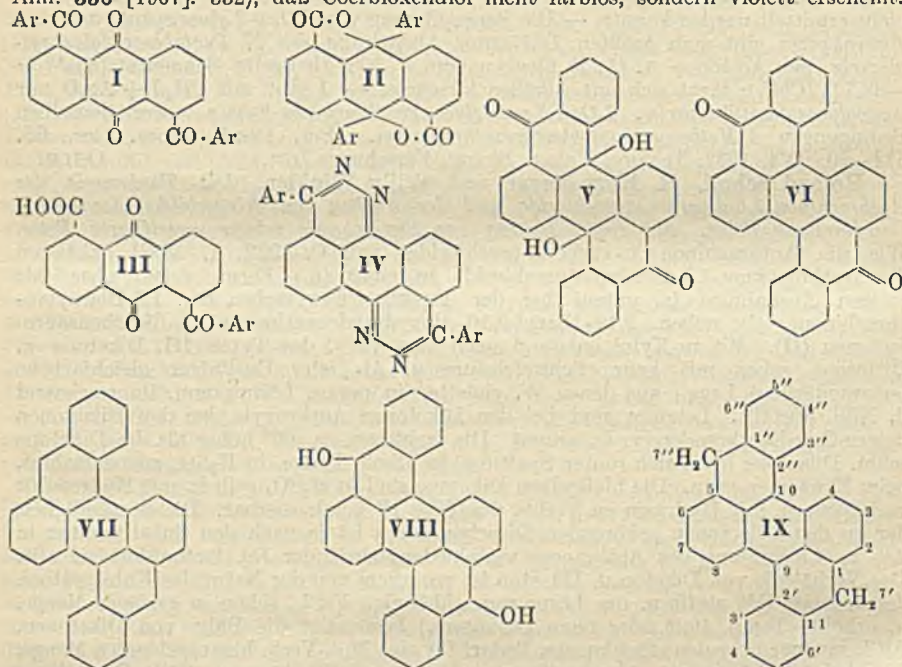
Alexander Müller, Eine 9,9-Diacetamidverbindung des Alizaringlucosids. (Vgl. C. 1931. II. 715.) 1-Acetoxy-2-acetoglucoxyanthrachinon-9-imin (I) u. sein N-Acetyl-deriv. geben bei der Verseifung mit methylalkoh. NH_3 neben 1-Oxy-2-glucoxyanthra-

chinon-9-iminhydrat, das ausfällt, *1-Oxy-2-glucoxyanthrachinon-9,9-diacetamid* (II), $C_{24}H_{20}O_{11}N_2$, aus CH_3OH mit Ä. lange, farblose Nadeln vom F. 154—155° (nach Carminrotfärbung bei 120°), $[\alpha]_D^{15} = -59,26^\circ$ (W.), gelb l. in Alkalien. Die Verb. ist gegen Säuren u. Alkalien relativ sehr beständig. — *Acetol*, $C_{34}H_{30}O_{16}N_2$, aus A. mit W. lange Nadeln vom F. 177—178°, $[\alpha]_D^{18} = -45,2^\circ$ (Chlf.). — Arbeitet man die Verseifung von I mit methylalkoh. NH_3 in anderer Weise auf, nämlich durch Fällung mit absol. Ä., so erhält man ein gelbes Isomeres von II, das leicht NH_3 abgibt, dessen Konst. aber noch nicht ermittelt werden konnte. — Die Benzoylierung von *1-Oxy-2-glucoxyanthrachinon-9-iminhydrat* gibt zum größten Teil unter Abspaltung des N *Pentabenzoylglucosylalizarin*, aus Aceton + A. (1:2) Flocken vom F. 208° (hellgelbe Schmelze) $[\alpha]_D^{18} = -32,72^\circ$ (Chlf.); färbt sich mit Alkalien kirschrot. — I gibt mit $CH_3J + Ag_2O$ nur *Acetoglucoylacetylalizarin*, *1-Oxy-8-acetoglucoxyanthrachinon-9-imin* unter denselben Bedingungen *1-Methoxy-8-acetoglucoxyanthrachinon*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 672—79. 20/4. 1932. Tehany, Ungar. Biolog. Forschungs-Inst.) OHLÉ.

Roland Scholl, H. Kurt Meyer und Willy Winkler, *Die Tautomerie der Anthrachinon-1,5-dicarbonsäurechloride und der Aufbau von Ringgebilden der hetero-Coerdianthren-Reihe. Mit einem Beitrag zur Stereochemie schwer verseifbarer Ester*. Wie die Anthrachinon-1-carbonsäurechloride (vgl. C. 1932. I. 1897) existieren die Anthrachinon-1,5-dicarbonsäurechloride in einer (n.) Form, geben aber mit einigen Ausnahmen (s. unten) bei der FRIEDL-CRAFTSSchen Rk. 1,5-Diaroylanthrachinone (I) neben 9,10-Diaryl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5-dicarbonsäurelactonen (II). Mit m-Xylol entstand noch eine Verb. des Typus III. Diketone u. Dilactone geben mit konz. Schwefelsäure u. Al- oder Cu-Pulver gleichfarbene (smaragdgrüne) Lsgg., aus denen W. violette, in organ. Lösungsmm. fluoreszierend ll. Ndd. ausfällt. Letztere sind bei den Diketonen Anthroxylo, bei den Dilactonen hetero-Coerdianthrenerivv. (s. unten). Die farblosen, ca. 60° höher als die Diketone schm. Dilactone lösen sich (unter Spaltung) in alkoh. Lauge, in H_2SO_4 zuerst farblos, beim Erwärmen grün. Die blaßgelben Diketone sind in H_2SO_4 gelb l., mit Hydrosulfit verküperbar u. mit Hydrazin zu Verb. des Typs IV kondensierbar. Die Beständigkeit der zu den Dilactonen gehörenden Dicarbonsäuren ist je nach den Substituenten in 2,6- u. 4,8-Stellung des Anthracens verschieden; siedender Eg. lactonisiert sie alle. Das Verhältnis von Diketon u. Dilacton ist vor allem von der Natur des Katalysators, des arom. KW-stoffs u. des Lösungsm. abhängig. $FeCl_3$, schon in geringer Menge, u. erhöhte Temp. (mit oder ohne Lösungsm.) begünstigt die Bldg. von Diketonen, $AlCl_3$ in einer über den stöchiometr. Bedarf für eine Mol.-Verb. hinausgehenden Menge, Nitroblz. als Lösungsm., niedere Temp. u. langsame Rk. begünstigt die Entstehung von Dilactonen. 4,8-Dichloranthrachinon-1,5-dicarbonsäurechlorid gibt in Nitroblz. bei 0—20° mit $AlCl_3$ u. Bzl. fast nur Dilacton, ebenso die 2,6-Dimethylverb. in sd. Bzl. bzw. mit $FeCl_3$. — Die Dilactone werden durch P u. HJ in Eg. zu den gelben, fluoreszierenden 9,10-Diarylanthracen-1,5-dicarbonsäuren, diese durch Zink u. Lauge bei 200° zu ihren nicht mehr fluoreszierenden Dihydroderivv. reduziert. Der Äthylester der chinoiden Säure, der nicht durch gewöhnliche Veresterung oder über das Säurechlorid, sondern nur aus dem Ag-Salz mit Jodäthyl erhältlich ist, wird von 25%/ig. methylalkoh. Kali bei 30-std. Kochen nur zu 10% verseift. Vff. nehmen an, daß die 9,10-ständigen Aryle auf der Ebene des Anthracens senkrecht stehen u. so die Carbonylgruppen gegen die Wrkg. der Lauge abschirmen. — 9,10-Diphenylanthracen-1,5-dicarbonsäure u. ihr Diäthylester lösen sich in konz. H_2SO_4 grün u. gehen dabei in einen mit W. violett ausfällbaren Farbstoff über, der in organ. Lösungsmm. rotviolett, gewöhnlich mit roter Fluorescenz l. ist u. auch aus der 9,10-Dihydroverb. unter gleichzeitiger Dehydrierung sowie dem Dilacton II oder der korrespondierenden Dioxydicarbonsäure allein oder mit Al- oder Cu-Pulver entsteht, wahrscheinlich über ein farbloses Zwischenprod. vom Typ V. Diese Farbstoffe leiten sich von VI ab, das fälschlich schon dem Tetraphenylheptacyclen von LIEBERMANN u. LINDENBAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 1799; vgl. BARNETT, COOK u. NIXON, C. 1927. I. 3073) u. dem Dithioheptacyclen von HEILBRON u. HEATON (C. 1923. I. 929) u. COOK, HEILBRON u. WALKER (C. 1926. I. 929) zugrunde gelegt wurde u. auf einen KW-stoff VII, das 1,2,7,8-Dibenzperylen, zurückgeführt werden kann. VII entsteht aus VI durch Zinkstaubdest. einer aus VI mit P u. HJ bei 200° erhältlichen Dihydroverb. u.



löst sich in konz. H_2SO_4 violettrot. VI läßt sich erwartungsgemäß (grünblau) verküpen; die Küpe gibt ein rotes O-Dibrombenzoylderiv., muß also Verb. VIII enthalten. Da aber die Verb. VI (mit Ar-m-Xylyl) gegen Oxydation u. Brom sich wie ein Anthracenderiv. verhält (Bldg. von V schon an der Luft im Licht z. T., vollständig mit CrO_3 oder Permanganat; Bldg. eines leicht dissoziierenden „meso“-Dibromids), erscheint die Ableitung von Perylen nicht zweckmäßig. Für die hypothet. Verb. IX schlagen Vff. die Bezeichnung hetero-Coerdianthren vor. Verb. ist durch ihre Autoreduktionsfähigkeit zu VI bemerkenswert. Es scheint das Gleichgewicht $\text{VI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{V}$ zu bestehen, was auch die Beobachtung von DECKER u. FELLENERG erklärt (LIEBIGS Ann. 356 [1907]. 332), daß Coerbioxendiol nicht farblos, sondern violett erscheint.

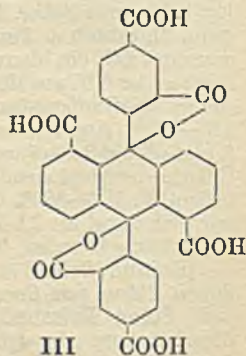
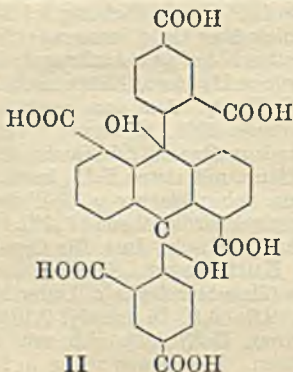
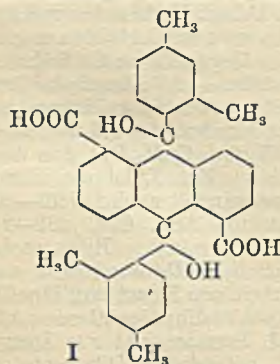


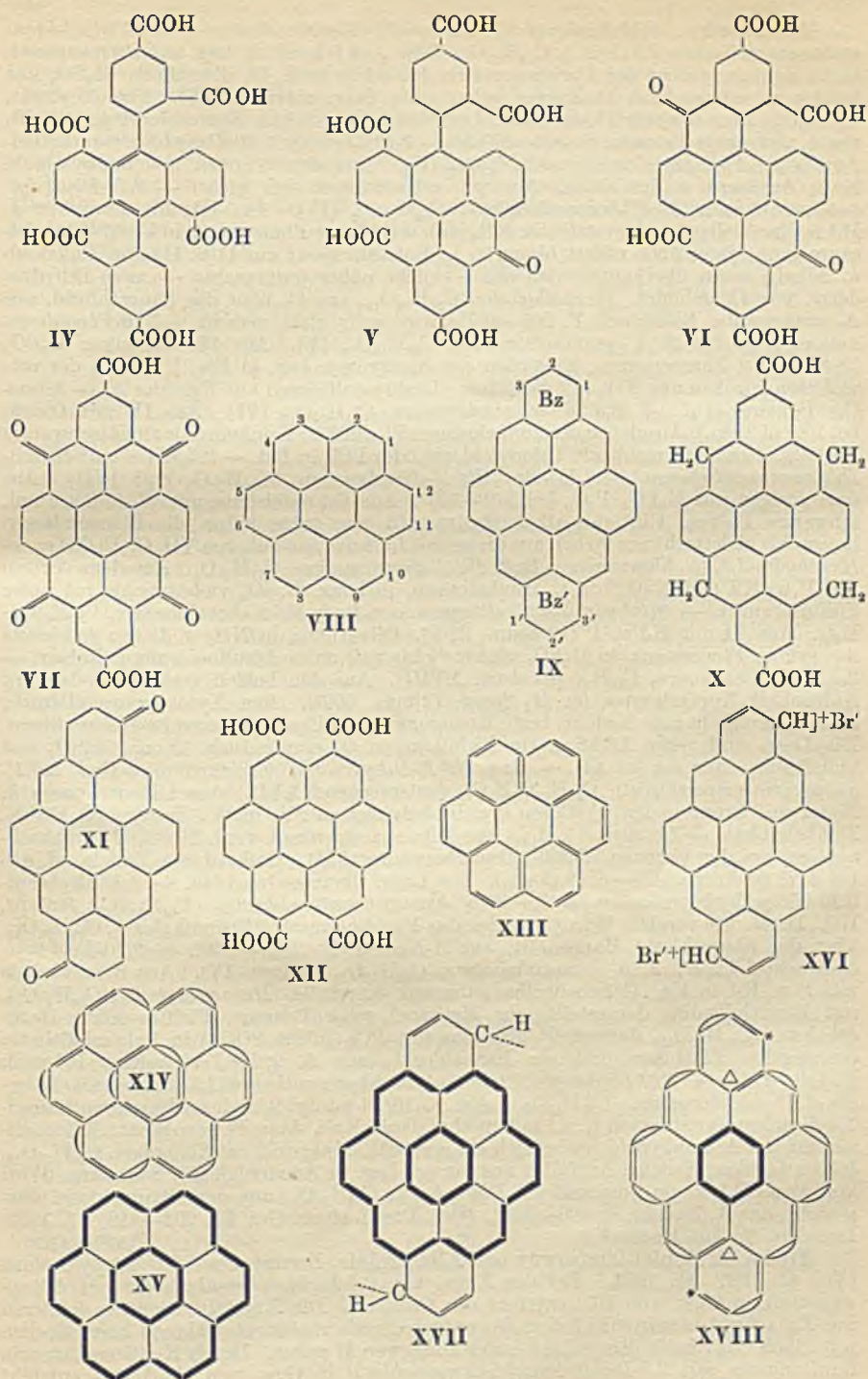
Versuche. *1,5-Di-m-xyloylanthracinon*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (I). Aus Anthracinon-1,5-dicarbonsäurechlorid in h. Xylol mit etwas Eisenchlorid. Behandeln des Rohprod. mit verd. h. NH_3 , dann h. methylalkoh. KOH. Aus Eg. blaßgelbe Blätter, F. 263°. *Bis-o-diazin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (IV), mit Hydrazinhydrat in sd. Toluol hergestellt, aus Py. braungelbe Nadeln, F. 330°. — *9,10-Di-m-xylyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (II). Darst. analog, aber bei 0° u. mit AlCl_3 in Nitrobenzol. Reinigung über die Dioxycarbonsäure, die durch Umkrystallisieren aus Eg. lactonisiert wird. Prismen, F. 329°. — *9,10-Di-m-xylyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäure*, $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Aus dem vorigen mit alkoh. Kali. Aus A. umkrystallisierbar. — *1-m-Xyloylanthracinon-5-carbonsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (III). Neben dem vorangehenden Lacton. Aus Eg. blaßgelbe Prismen, F. 288—290° (Zers.). Na-Hydrosulfit gibt eine rote Küpe, konz. Schwefelsäure löst gelb, mit Cu-Pulver tiefgrün; dann fällt W. das blaue Anthroxyl. — *1,5-Di-p-xyloylanthracinon*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (I). Analog dem obigen mit p-Xylol. Aus Eg. Nadeln, F. 273—274°. — *9,10-Di-p-xylyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (II). Analog der m-Verb. Aus Eg. Nadeln, F. 327—328° (Zers.). — *9,10-Di-p-xylyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäure*, $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Aus dem vorigen durch Verseifung. Aus A. umkrystallisierbar. — *1,5-Dibenzoylanthracinon*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (I). Darst. wie oben mit Bzl. Aus Eg. Nadeln, F. 277—279°; sublimiert bei 20 mm u. 300—350°. — *9,10-Diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (II). Wie oben, aber mit Bzl. Aus sehr viel Eg. Nadeln, F. oberhalb 360°. Die Säure kann durch Verseifen u. Ansäuern in der Kälte als weißer, flockiger Nd. gewonnen werden. —

9,10-Diphenylanthracen-1,5-dicarbonsäure, $C_{28}H_{18}O_4$. Aus dem vorigen mit P u. HJ in Eg. Aus Eg. gelbe, monokline, mit blauer Fluorescenz l. Tafeln. *Diäthylester*, $C_{32}H_{20}O_4$, aus dem Ag-Salz mit Jodäthyl. Aus A. blaßgelbe Nadeln, F. 233—234°. Thionylchlorid führt die Säure in hetero-Coerdianthron über. — *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracendicarbonsäure*, $C_{28}H_{20}O_4$. Aus der vorst. Säure mit Natronlauge u. Zinkstaub im Rührautoklaven bei 200°. Aus Eg. Säulen; bei 310° rotbraun, bei 350° Umwandlung in Coerdianthron. *Diäthylester*, $C_{32}H_{28}O_4$, Darst. wie bei der nichthydrierten Säure. Aus A. Nadeln, F. 186—188°. — *hetero-Coerdianthron-(7',7'')*, $C_{28}H_{14}O_2$ (VI). Die Bildungsweise s. oben; am besten aus Diphenylanthracendicarbonsäure in H_2SO_4 bei 50—60°; Reinigung durch Umküpen. Aus Acetanhydrid bronzeglänzende Nadeln, aus Pyridin sechseckige Tafeln. Ungebeizte Baumwolle wird rotviolett mit geringer Wasch- u. Lichtechtheit gefärbt. In k. Py. verschwindet im Licht die rote Fluorescenz unter Umwandlung in V. Brom in Nitrobenzol gibt blauschillernde Nadelbüschel eines labilen Dibromids. *Dibrom-hetero-coerdianthron*, $C_{28}H_{12}O_2Br_2$, aus VI mit Brom u. Nitrobenzol bei 170—180°, aus Acetanhydrid blauviolette Nadeln. — *3,9-Di-p-brombenzoyloxy-1,2,7,8-dibenzperylen*, $C_{44}H_{22}O_4Br_2$ (entsp. VIII). Aus VI durch Verköpen u. Schütteln mit äth. p-Brombenzoylchlorid. Purpurroter Nd., in organ. Fl. blauschichtig rot l. — *9,10-Dioxy-9,10-dihydro-hetero-coerdianthron-(7',7'')*, $C_{28}H_{16}O_4 \cdot CH_3COOH$ (V). Aus VI mit CrO_3 in H_2SO_4 . Aus CrO_3 -haltigem Eg. Nadeln. Wird oberhalb 80° rot; der Eg. kann nur durch Aufkochen mit verd. wss. Ammoniak entfernt werden. — *1,2,7,8-Dibenzperylen*, $C_{28}H_{18}$ (VII). Aus VI durch Red. mit P u. HJ (200°, 20 Stdn.) u. Zinkstaubsublimation des nicht kristallisierbaren Prod. $C_{28}H_{22}$. Aus Xylol oder Eg. dunkelgelbe Nadeln. — *9,10-Di-p-tolyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $C_{30}H_{20}O_4$ (II). Darst. wie üblich. Aus Eg. Nadeln. — *1,5-Di-p-chlorbenzoylanthrachinon*, $C_{28}H_{14}O_4Cl_2$. Aus Aceton oder Eg. blaßgelbe Nadeln, F. 333—334°. — *9,10-Di-p-chlorphenyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $C_{28}H_{14}O_4Cl_2$. Neben dem vorigen. Aus Eg. Prismen, F. oberhalb 360°. — *5',5''-Dichlorhetero-coerdianthron*, $C_{28}H_{12}O_2Cl_2$. Aus dem vorigen mit konz. H_2SO_4 u. Al-Pulver; Reinigung durch Verköpen. Violette Krystalle aus Nitrobenzol. — *9,10-Di- α -naphthyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $C_{30}H_{20}O_4$. Wie üblich mit Naphthalin. Aus Nitrobenzol oder Py. Nadeln, F. oberhalb 360°. Natronkalk bei 350° spaltet in Naphthalin u. Anthrachinon. *1,2,7,8-Dinaphthoperylenchinon-(3,9)*, $C_{38}H_{18}O_2$ (vgl. VI). Neben dem vorigen; durch Herausküpen abtrennbar. Aus Chlf. mit Lg. blaues Pulver. — *4,8-Dichlor-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $C_{28}H_{14}O_4Cl_2$ (II). Aus 4,8-Dichloranthrachinon-1,5-dicarbonsäure bzw. ihrem Chlorid wie üblich. Aus Eg. Stäbchen. H_2SO_4 u. Cu-Pulver geben bei 100° 4,8-Dichlorhetero-coerdianthron-(7',7''). — *2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$. Aus 1,5-Diaminoanthrachinon mit Brom u. W. Aus Nitrobenzol rote Nadeln mit grünem Metallglanz, F. ca. 340°. — *2,4,6,8-Tetrabromanthrachinon-1,5-dicarbonsäure*, $C_{16}H_4O_6Br_4$. Aus dem vorigen über das Nitrid. Aus Eg. gelbe, bei 310° dunkelnde Nadeln. *Diäthylester*, $C_{20}H_{12}O_6Br_4$, über das Chlorid dargestellt, aus A. rotbraune rhomb. Krystalle. — *2,6-Dimethyl-1,5-dicyananthrachinon*, $C_{18}H_{10}O_2N_2$. Aus der Diaminverb. (SEER, Monatsh. Chem. **32** [1911]. 143; F. 264—265°; das l. c. beschriebene 3-Methylphenyl-2',4'-dimethylphenylketon ist in reinem Zustand farblos u. hat F. 41°, Kp. 333°) nach SANDMEYER oder aus der 1,5-Dichlorverb. mit Cu-Cyanür in Benzyleyanid. Aus Eg. hellbraune Stäbe, F. > 420° (Dunkelfärbung bei 350°). Alkal. Hydrosulfit verküpt grün, Zinkstaub u. Ammoniak über Grün braunrot; die Lsg. wird mit Luft blau u. gibt dann mit CO_2 ein blauviolett N-haltiges Anthroxyl, das im Gegensatz zu der früheren Angabe der Vff. aus der grünen Hydrosulfitküpe nicht entsteht. — *2,6-Dimethylanthrachinon-1,5-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_6$. Aus dem vorigen mit starker Schwefelsäure bei 170—175°. Aus Eg. Zers.-Punkt 350°. Hydrosulfit verküpt kirschrot. — *2,6-Dimethyl-9,10-diphenyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton*, $C_{30}H_{20}O_4$. Aus dem Chlorid der vorstehenden Säure mit etwas $FeCl_3$ in sd. Bzl. aus Eg., Xylol oder Nitrobenzol, F. 382—383°. Konz. Schwefelsäure u. Cu-Pulver verwandelt auch bei 70—80° nur langsam in 2,6-Dimethylcoerdianthron-(7',7''). (LIEBIGS Ann. **494**. 201—24. 29/4. 1932. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. für Organische Chemie.) BERGMANN.

Roland Scholl und Kurt Meyer, *Synthese des anti-diperi-Dibenzcoronens und dessen Abbau zum Coronen (Hexabenzobenzol)*. Unter Mitarbeit von Horst von Hoelbe und Solon Brissimdj. Die 9,10-Di-m-xyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäure (I; vgl. vorst. Ref.) läßt sich mit alkal. Permanganat zur Dioxyhexacarbonsäure II oxydieren. Die daraus schon in h. W. entstehende Dilactontetra-

carbonsäure (III) wird von P u. HJ in Eg. zur 9,10-Diphenylanthracenhexacarbonsäure IV reduziert, aus der bei Abspaltung von 1 Mol. W. (konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp.) die rotviolette Coeranthronpentacarbonsäure (V) entsteht. Diese gibt mit 20^o/₁₀g. Oleum bei 100^o noch 1 Mol. W. ab u. gibt die violette hetero-Coerdianthrontetracarbonsäure (VI), die, mit H₃PO₄ + P₂O₅ bei 340—350^o verschmolzen, die schwarze Dibenzoronendichinondicarbonsäure unter Abspaltung von 2 Moll. H₂O liefert (VII; Coronen = Hexabenzobenzol VIII). Aus VII Dibenzoronen (IX) herzustellen, gelang nicht. Es wurde VI mit HJ u. P bei 220^o in ein Tetrachlorderiv. der Tetrahydrodibenzoronendicarbonsäure (X) verwandelt, ebenso VII bei 180^o in ein Dihydroderiv. von X. Die beiden Prodd. gaben mit Natronkalk u. Cu bei 500^o (2 mm) anti-diperi-Dibenzoronen (IX). Letzteres konnte über das Chinon XI zu Coronen-2,3,8,9-tetracarbonsäure (XII) oxydiert werden, die mit Natronkalk (500^o, 20 mm) Coronen (VIII) über-sublimieren ließ. Von der Bldg. des Dibenzoronens an sind die Ausbeuten schlecht. — Für III ist Lactonbildung mit den Carboxylen der 9,10-ständigen Ringe angenommen worden, weil das aus der 9,10-Di-p-tolyl-9,10-dioxy-1,5-dicarbonsäure erhaltene Lacton, das sicher im Anthracensystem lactonisiert ist, abweichend von III (u. der entsprechenden p-Xylolverb.) von P u. HJ äußerst schwer angegriffen wird. — Die Annahmen über den Verlauf der Kondensation von IV zu V u. VI entsprechen der Erfahrung, daß Carboxyl leichter aus dem Anthracenkern in den Phenylkern eingreift als umgekehrt; doch sind sie nicht ganz von Willkür frei, was natürlich für die Formulierung von VII ohne Belang ist. — Die Unlöslichkeit der für die Darst. von IX verwendeten Hydroprodd. macht die Analysen etwas unsicher. — XII ist bisher gleichfalls nicht rein dargestellt worden. Der beim Eindampfen der NH₃-Lsg. hinterbleibende N-haltige Rückstand ist wahrscheinlich das cycl. Diimid von XIII. — Von den diskutierbaren Formeln des Coronens scheidet XIII aus, weil in ihr die sechs inneren C-Atome sich in einem Zustand wie im Trichinoyl befinden, die 18 äußeren wie im Naphthalin u. Phenanthren, wogegen Beständigkeit u. blaßgelbe Farbe spricht. XIV enthält einen inneren echt aromatischen Benzolkern, an den die 18 peripheren C-Atome, eine konjugierte Kette bildend, sich durch 6 einfache Bindungen anschließen. Formel XV gibt für den inneren Kern eine Anordnung mit dreielektron. Bindungen wieder, ebenso für den äußeren C-Kranz, während dazwischen Bindungen durch Elektronenpaare liegen. (Letztere sind durch dünne, erstere durch dicke Striche symbolisiert.) Coronen ist also kein wahres Hexabenzobenzol. — Dibenzoron ist außerordentlich reaktionsfähig; es oxydiert sich sehr leicht zu XI (z. B. schon beim Stehen der violettblauen Lsg. in k. konz. Schwefelsäure) u. gibt ein dunkelblaues (Carbonium-) Dibromid (XVI), das mit Py. ein violettes Dipyridinumbromid liefert. XI u. XVI geben mit HNO₃ wie Dibenzoron selbst XII. Von den beiden als Träger der Rkk. in Frage kommenden C-Paaren in IX, nämlich Bz 1-Bz' 3 u. Bz 1-Bz' 1', halten Vff. letzteres wegen seiner zentrosymm. Lage für wahrscheinlicher. Für Dibenzoron selbst könnte man Struktur XVII annehmen, das den Aufbau des Coronens unangetastet läßt, u. zwei Radikal-C-Atome enthält, die infolge ihres großen Abstands sich nicht gegenseitig absättigen können. Da aber Dibenzoron von O₂ erst in sd. Xylol angegriffen wird, nehmen Vff. an, daß Formel XVIII zutrifft, in der der zentrale Kern aromatisch u. von zwei zueinander zentrosymm. gelagerten konjugierten Ketten aus je 12 Gliedern umgeben ist. Sie beginnen an den mit Δ gekennzeichneten u. enden an den mit Δ charakterisierten C-Atomen.



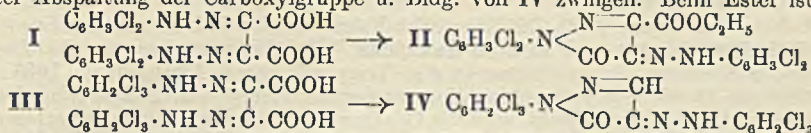


Versuche. *9,10-Diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5,2',4',2'',4''-hexacarbonsäuredilacton-(9,2',10,2'')*, $C_{32}H_{16}O_{12}$ (III). Aus I in alkal. Lsg. mit Permanganat. Unl.; Reinigung über das Pyridiniumsalz, das schon in h. W. dissoziiert. H_2SO_4 löst farblos u. schwer, mit Cu-Pulver gelb, grün, dann rotviolett (V). *Tetraäthylester*, $C_{40}H_{32}O_{12}$, über das mit Thionylchlorid erhältliche kristalline Säurechlorid dargestellt, aus A. vierseitige Prismen, F. 302—303,5°. — *9,10-Diphenyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5,2',4',2'',4''-hexacarbonsäure*, $C_{32}H_{16}O_{14}$ (II). Aus dem vorigen mit methylalkoh. Kali; Ansäuern in der Kälte. Amorph; relactonisiert sich leicht. — *9,10-Diphenylanthracen-1,5,2',4',2'',4''-hexacarbonsäure*, $C_{32}H_{16}O_{12}$ (IV). Aus III mit Phosphor u. HJ in Eg. Gelbgrüne Krystalle, in NH_3 gelb mit blauer Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure grün, dann über violett blaugrün I. Entsteht nicht aus II u. III mit Zinkstaub u. Alkali; wenn überhaupt, wird das — nicht näher untersuchte — meso-Dihydroderiv. von IV gebildet. *Hexaäthylester*, $C_{14}H_{42}O_{12}$, aus IV über das Säurechlorid, aus A. orangefarbene Blättchen, F. 206—207°; wird sehr glatt verseift. — *10-Phenylcoeranthron-(7'')-5,3',5',2'',4''-pentacarbonsäure*, $C_{32}H_{16}O_{11}$ (V). Aus IV mit konz. H_2SO_4 18 Stdn. bei Zimmertemp., Eingieße der blaugrünen Lsg. in Eis; Umfällen der rotvioletten Flocken aus NH_3 mit Salzsäure; Umkrystallisieren aus Eg. oder A. — *hetero-Coerdianthron-(7''')-3',5',3'',5''-tetracarbonsäure*, $C_{32}H_{14}O_{10}$ (VI). Aus IV mit Oleum bei 100° (4 Stdn.); Ausgießen der dunkelgrünen Fl. auf Eis; Reinigung als violettschwarzes Na-Salz. Reagiert nicht mit Thionylchlorid oder PCl_5 in Bzl. — *2,3,8,9(=anti-diperi)-Dibenzcoronendichinon-(1,4,7,10)-Bz 2, Bz' 2'-dicarbonsäure*, $C_{32}H_{10}O_8 \cdot H_2O$ (VII). Aus dem vorigen mit $H_3PO_4 \cdot P_2O_5$ bei 340—350°. Aus Schwefelsäure mit W. fällbar; unl. schwarzes Pulver. Gibt mit alkal. Hydrosulfit eine grüne Küpe (die Pflanzenfasern braun- bis violettschwarz färbt); aus dieser mit Luft das Na-Salz von VII, $C_{32}H_8O_8Na_2$. — *Hexahydro-2,3,8,9-dibenzcoronen-Bz 2, Bz' 2'-dicarbonsäure*, $C_{22}H_{20}O_4$. Aus dem vorigen mit P u. HJ (180°, 40 Stdn.). Dunkelbraun, in konz. H_2SO_4 violettstichig rot unter Sulfurierung I. — *Octahydro-2,3,8,9-dibenzcoronen-Bz 2, Bz' 2'-dicarbonsäure*, $C_{32}H_{22}O_4 \cdot H_2O$. Aus VI mit HJ u. P (10 Stdn., 220°). Olivgrünes, in NH_3 u. Lauge gelbbraun mit grüner Fluorescenz, in H_2SO_4 violettstichig rot, unter Disulfonierung I. Pulver. — *2,3,8,9-Dibenzcoronen*, $C_{30}H_{14}$ (IX bzw. XVIII). Aus den beiden vorhergehenden mit Natronkalk-Kupferbronze im H_2 -Strom (2 mm, 500°). Aus Xylol grünschillernde, in der Durchsicht rote Nadeln; beste Reinigung durch Umsublimieren im Hochvakuum. Die Lsgg. sind gegen Licht u. (in Xylol) gegen O_2 empfindlich. Konz. H_2SO_4 löst violettblau, dann rot (zu XI). — *Bz 1, Bz' 1'-Dihydro-2,3,8,9-dibenzcoronen-Bz 1, Bz' 1'-di-(pyridiniumperchlorat)*, $C_{10}H_{24}O_8N_2Cl_2$ (entsprechend XVI). Aus Dibenzcoronen in Xylol mit Brom in Py., Auflösen des dunkelvioletten Nd. in W., Zusatz von $HClO_4$. Dunkelviolett. — *Coronen*, $C_{24}H_{12}$. Aus Dibenzcoronen mit verd. HNO_3 ; Natronkalksublimation der Coronen-2,3,8,9-tetracarbonsäure (XII). Gelbe derbe Nadeln, F. 416 bis 417° (unkorr.), 429—430° (korr.). Die Lsgg. fluorescieren blau. — *9,10-Diphenyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5,2',5',2'',5''-hexacarbonsäuredilacton*, $C_{32}H_{16}O_{12}$ (entsp. III). Darst. wie von III; Reinigung über das Pyridiniumsalz. *Tetraäthylester*, $C_{40}H_{32}O_{12}$, über das Säurechlorid, dargestellt, aus A. Nadeln, F. 234,5—236°. — *9,10-Diphenylanthracen-1,5,2',5',2'',5''-hexacarbonsäure*, $C_{32}H_{16}O_{12}$ (entsp. IV). Aus dem vorigen mit P u. HJ in Eg. Grünlichgelbe, ganz unl. Krystalle. *Hexamethylester*, $C_{38}H_{30}O_{12}$, mit Dimethylsulfat dargestellt, aus Methanol gelbe Prismen, F. 207—209°. *Hexaäthylester*, $C_{44}H_{42}O_{12}$, dargestellt über das mit PCl_5 (nicht $SOCl_2$) in Bzl. erhältliche, orangefarbene Blättchen bildende Hexachlorid, aus A. gelbe, vierseitige Prismen, F. 190—191°. — *9,10-Diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton-4',4''-dicarbonsäure*, $C_{30}H_{16}O_8$. Aus 9,10-Di-p-tolyl-9,10-dioxydihydroanthracen-1,5-dicarbonsäuredilacton (l. c.) mit methylalkoh. Kali, dann Permanganat; Relactonisierung mit Acetanhydrid, wobei sich ein *gemischtes Anhydrid mit Essigsäure*, $C_{34}H_{20}O_{10}$, bildet, farblose Nadeln; Ausfällen aus der sd. Lsg. in Ammoniak mit Salzsäure. Wird von P u. HJ kaum angegriffen. *Diäthylester*, $C_{34}H_{24}O_8$, aus dem Säurechlorid dargestellt, aus A. Nadeln, F. 300—301°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 902—915. 4/5. 1932. Dresden, Techn. Hochsch.)

BERMGANN.

Frederick Daniel Chattaway und Allan Adair, *Derivate des 4,5-Diketopyrazolins*. (Vgl. C. 1927. II. 1571.) Bei der Einw. von 2,5-Dichlorphenylhydrazin auf Dioxyweinsäure in Ggw. von HCl entsteht das Osazon I. Die Krystallisation des letzteren aus Eg. oder Acetanhydrid liefert das entsprechende *Anhydrid*, während beim Kochen mit alkoh. HCl beide Ringschluß unter Bldg. von II geben. Durch Kondensation von Oxalessigester mit 2,5-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid in Ggw. von Na-Acetat entsteht

das 2,5-Dichlorphenylhydrazin des Diketoweinsäureäthylesters, welches mit 2,5-Dichlorphenylhydrazin zum entsprechenden Osazon (wie I) zusammentritt. Aus letzterem entsteht durch Erhitzen mit alkoh. HCl wiederum II. Die Hydrolyse von II liefert die Pyrazoloncarbonsäure. In gleicher Weise wurde das 2,4,5-Trichlorphenylosazon des Diketoweinsäureäthylesters durch Kuppeln von 2,4,5-Trichlorbenzoldiazoniumchlorid mit Oxalessigester, sowie anschließende Kondensation mit 2,4,5-Trichlorphenylhydrazin erhalten. Das entsprechende 2,4,5-Trichlorphenylosazon der Diketoweinsäure (III) wurde aus Dioxyweinsäure u. Trichlorphenylhydrazin erhalten. Die Einführung eines dritten Cl-Atoms führt zu einer bedeutenden Löslichkeitsverminderung der Prodd. Obwohl III leicht ein Anhydrid bildet, läßt es sich zur Schließung des Pyrazolonringes lediglich unter Abspaltung der Carboxylgruppe u. Bldg. von IV zwingen. Beim Ester ist der



Ringschluß zweifelhaft. Wahrscheinlich findet der Ringschluß vor der Decarboxylierung statt, da sich V, das durch Kuppeln von 2,4,5-Trichlorbenzoldiazoniumchlorid mit Formylessigester u. anschließende Kondensation mit 2,4,5-Trichlorphenylhydrazin erhalten wurde, selbst bei längerem Kochen mit alkoh. HCl oder Acetanhydrid nicht verändert. Beim Erhitzen mit Alkali wird V zers., die freie Säure kann aber leicht durch Kondensation von Dibrombrenztraubensäure mit 2,4,5-Trichlorphenylhydrazin erhalten werden. Auch sie kann nicht zum Ringschluß gebracht werden.

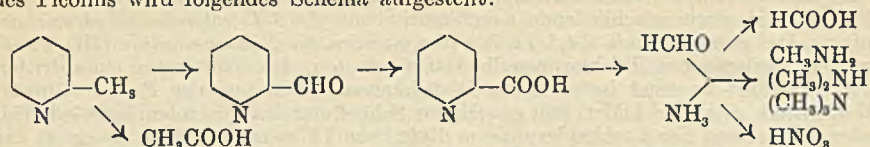
Versuche. Diketoweinsäure-2,5-dichlorphenylosazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_4$ (I), F. 195° (Zers.). Kann nicht ohne Zers. umkristallisiert werden. Anhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_4$, F. 233°. Diketosuccinophenylhydrazid-2,5-dichlorphenylosazon, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}_4$. Aus dem Anhydrid mit Phenylhydrazin in siedendem Eg. F. 286°. — 4,5-Diketo-1-(2',5'-dichlorphenyl)pyrazolin-3-carbonsäureäthylester-4-(2'',5'')-dichlorphenylhydrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_4$ (II), F. 213°, aus Eg. Freie Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_4$, F. 214° (Zers.). — Diketoweinsäureäthylester-2,5-dichlorphenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}_2$, F. 101°, aus PAc. Diketoweinsäureäthylester-2,5-dichlorphenylosazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_4$, F. 207°, aus PAc. Geht mit alkoh. HCl in II über. — Diketoweinsäure-2,4,5-trichlorphenylosazon, $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_6$ (III), Anhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_6$, F. 295—300°. Äthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_6$. Gelbbraune Platten mit schwach blauem Reflex. F. 224°, aus Toluol. — 4,5-Diketo-1-(2',4',5'-trichlorphenyl)pyrazolin-4-(2'',4'',5'')-trichlorphenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_6$ (IV), aus III mit alkoh. HCl im Rohr bei 130°. F. 308—310° (Zers.). aus Xylol. — Carbinohydroxyglyoxal-2,4,5-trichlorphenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$. Aus diazotiertem Trichloranilin u. Na-Formylessigester in Ggw. von Na-Acetat. F. 118°, aus A. Osazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_6$ (V), F. 242° aus Xylol. Freie Säure, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_6$, F. 284°, aus Nitrobenzol. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1022—26. April. Oxford, Queens Coll.) BERSIN.

Louis Klein und John F. Wilkinson, Über eine neue Methode zur Darstellung von Pikrolonaten aus Pikraten zwecks Identifizierung. Biochem. Arbeiten machten es nötig, Indoläthylaminpikrat in das entsprechende Salz der Pikrolonsäure umzuwandeln. Zu einer schwach schwefelsauren Lsg. von Indoläthylaminpikrat in W. wurde eine essigsäure Nitronlsg. gegeben, das ausgefallene Nitronpikrat abfiltriert, das Filtrat mit alkoh. Pikrolonsäurelsg. versetzt, über Nacht stehen gelassen, wieder filtriert u. das Filtrat im Vakuum unterhalb 40° eingengt. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gelbe Kristalle. F. 229—230° (Zers.). (Analyst 57. 27—28. Jan. 1932. Manchester, Univ., Dep. of Clinical Investig. and Res.) DÜSING.

Fritz Horn, Über Chloraurate des Histamins und Imidazols. Das n. Chloraurat des Histamins $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3 \cdot (\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_2)_2$ (ACKERMANN, Ztschr. physiol. Chem. 65 [1910]. 504) gibt beim Auflösen in h. W. u. Abkühlen eine wl., hellgelbe Substanz der Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_2 \cdot \text{AuCl}$. Ebenso gibt das Chloraurat des Imidazols $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_2 \cdot \text{AuCl}$ (MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 2362) die Verb. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_2 \cdot \text{AuCl}$. Eine ähnliche Umwandlung des n. Imidazolplatinats (BALBIANO, Gazz. chim. Ital. 24. II [1894]. 101) war schon bekannt. (Ztschr. physiol. Chem. 207. 111—12. 20/4. 1932. Würzburg, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

Moriaki Yokoyama, Das Verhalten der Pyridingruppe bei der elektrochemischen Oxydation. II. Picolin. (I. vgl. C. 1932. I. 2472.) Bei der elektrochem. Oxydation

von Picolin an PbO_2 -Anode entstehen neben dem Hauptprod. Picolinsäure kleinere Mengen HCOOH , CH_3COOH , NH_3 , HNO_3 , Pyridinaldehyd, Picolylalkin, CO u. CO_2 ; an Pt-Anoden ist die Stromausbeute geringer. Aus Picolinsäure entsteht bei weiterer Oxydation HCOOH , NH_3 , HCHO , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ u. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Für die Oxydation des Picolins wird folgendes Schema aufgestellt:



(Bull. chem. Soc. Japan 7. 69—72. März 1932. Yokohama, Tech. Hochschule.) LORENZ.

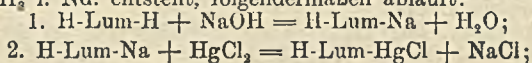
Heisaburo Kondo und Keiichi Nakajima, Über die Darstellung der *N*-Phenyl-lutidon- β -carbonsäure. In Anlehnung an eine Vorschrift von L. LIMPACH (C. 1931. II. 57) über die Darst. von γ -Oxychinaldin, bei der als Nebenprod. *N*-Phenyl-lutidon- β -carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$, entsteht, wird die Gewinnung dieser Säure wie folgt verbessert: 1 Mol β -Phenylaminocrotonensäureäthylester + 1 Mol Acetessigester werden mit einer kleinen Menge SnCl_4 gemischt u. in 180—190° erhitztes Paraffin getropft. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis kein Alkohol mehr entweicht. Abgießen des fl. Paraffins von der abgekühlten rotbraunen Krystallmasse u. Extraktion mit 70%_{ig}. A. Aus verd. A. Nadeln, Zers. bei 267—268°. — *N*-Phenyl-lutidon- β -carbonsäuremethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, aus *N*-Phenyl-lutidon- β -carbonsäure + Diazomethan in Ä.-Methanollsg. Aus W. Nadeln, F. 209°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 791—92. 4/5. 1932. Tokyo, Univ.) HILLEMANN.

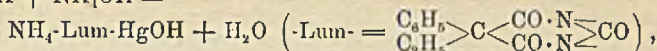
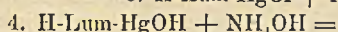
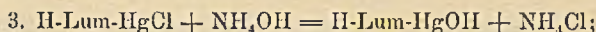
Gust. Komppa, Über ein neues bicyclisches Imin, das *Isogranatanin*. Vf. führte das Ammoniumsalz der Hexahydroisophthalsäure (I) durch trockene Dest. in das entsprechende Imid (II) über, u. reduziert dasselbe nach TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2209. 34 [1901]. 3274) elektrolyt. an einer Bleikathode zum *Isogranatanin* [3,5-Trimethylenpiperidin (III)].

Versuche. Hexahydroisophthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (II), durch gelindes Erwärmen von Hexahydroisophthalsäure + NH_3 in geringem Überschuß. Aus W. Prismen, F. 185—186°. — *Isogranatanin*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ (III), durch 3-std. kathod. Red. von II in 65%_{ig}. H_2SO_4 bei 120 Amp. u. 28—30°, Anodenfl. 50%_{ig}. H_2SO_4 . Rk.-Fl. mit W. verd., der größte Teil der H_2SO_4 mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, der Rest mit BaCl_2 gefällt, eingedampft, mit A. extrahiert u. der Rückstand der alkoh. Lsg. nach Versetzen mit NaOH der Wasserdampfdest. unterworfen. Dest. in verd. HCl aufzufangen u. als hygroskop. Iminhydrochlorid isoliert, aus welchem die Base dargestellt wird, Krystalle vom F. 144—146°. Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$, Nadeln, F. 215 bis 217° unter Zers. Chloroplatinat, $4\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$, Prismen, F. 195° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 792—93. 4/5. 1932. Helsinki, Techn. Hochschule.) HILLEMANN.

Heinrich Rheinboldt und Alfred Luyken, Dioxan und organische Jodide. III. Mitt. über Molekülverbindungen des Dioxans. (II. vgl. C. 1931. II. 448.) Es wird die Darst. folgender Molekülverb. in wohlkristallisierter Form beschrieben: 1 Jodoform-1 Dioxan, $\text{CHJ}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Beim allmählichen Eindunsten einer Lsg. von CHJ_3 in Dioxan bei 15°. Zerfällt an der Luft rasch in die Komponenten. 1 Tetrajodäthylen-1 Dioxan, $\text{C}_2\text{J}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Aus einer h. gesätt. Lsg. von Dijodoform in Dioxan. Verwittert an der Luft. 1 Dijodäthylen-1 Dioxan, $\text{C}_2\text{J}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Darst. wie vorhin. Beständige Krystalle, die bei 110° taugen u. sich bei 113—114° zers. 1 Tetrajodpyrrol-1 Dioxan, $\text{C}_4\text{HNJ}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Durch Eindunsten einer Lsg. von Jodol in Dioxan. Beständige, grünlichgelbe Rhomboeder. F. 155—158°, nach Verfärbung bei ca. 150°. — Mit 1,2-Dijodäthylen u. 1,2-Dijodäthan konnten keine Additionsverb. erhalten werden; auch die Auftau-Schmelzdiagramme zeigen keine Verb.-Bldg. an. (Journ. prakt. Chem. 2] 133. 284—88. 21/4. 1932. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) BERSIN.

E. Rupp und A. Poggendorf, Über Quecksilberverbindungen der Phenyläthylbarbitursäure. Daß die Rk., nach der gemäß D. A.-B. VI in einer filtrierten Lsg. von Luminal (Phenyläthylbarbitursäure) in sehr wenig NaOH mit einem Tropfen HgCl_2 -Lsg. ein weißer, in NH_3 l. Nd. entsteht, folgendermaßen abläuft:





ergibt sich aus dem Verh. der folgenden Verbb.: *Luminalmercuriacetat*. Aus *Luminal-Na* u. *Hg-Acetat* in W., farbloser Nd., l. in NaOH u. NH_3 . — *Luminalmercuribromid*. Aus *Luminal-Na* u. HgBr_2 oder aus vorigem u. KBr . Alkalilöslich; mit salzsaurer Chloraminlg. geschüttelte Substanzproben färben Chlf. bromgelb. Die *Mercurichloridverb.* ist etwas weniger beständig. — *Mercurihydroxyluminal*. Durch Sättigung einer Lsg. der *Acetoverb.* in NaOH mit CO_2 ; farbloser Nd., in Alkali u. NH_3 ll., wobei unter Ab-sättigung des 2., sehr schwach sauren Imid-H des Luminals nach Gleichung 4. das sehr unbeständige *Mercurihydroxyluminalalkali* entsteht. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 607—09. 1/11. 1931.) HELLRIEGEL.

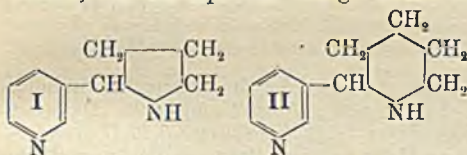
Eugenio Pigni, Alkaloide. Zusammenfassende Übersicht. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica 20. 522—33. 557—67. Sept. 1931.) WILLSTAEDT.

Maximilian Ehrenstein, Zur Kenntnis der Alkaloide des Tabaks. Für die Existenz des zuerst von PICTET isolierten *Nicotins* haben sich keine Anhaltspunkte ergeben. Vielmehr konnte die im Kp. dem Nicotin entsprechende Fraktion über die kristallisierten Dipikrate in mindestens zwei nunmehr völlig einheitliche Alkaloide zerlegt werden, die im Kp. nur wenige Grade voneinander abweichen. Das niedriger sd.

Alkaloid wurde als das *Nornicotin* (Nebenalkaloid I) (I) erkannt, das höher sd. als das 1-2-[β -Pyridyl]-piperidin (Nebenalkaloid II) (II). Ersteres ist ident. mit der von v. BRAUN u. WEISSBACH (C. 1930. II. 2782) durch Entmethylieren des Nicotins erhaltenen

Base. Letzteres ist augenscheinlich ident. mit dem von ORECHOW u. MENSCHIKOW (C. 1931. I. 1772) aus der Chenopodiacee *Anabasis aphylla* isolierten *Anabasin*. Beide Alkaloide lassen sich glatt katalyt. dehydrieren. Die von BERGWALL ausgeführte pharmakolog. Prüfung der isolierten Stoffe ergab, daß sie, wie *Nicotin* (III), Muskelkontraktur des überlebenden Froschmuskels bewirken, daß aber zur Erreichung des gleichen Kontraktionsgrades bei I die 10-fache, bei II die 5-fache, bei den Dipyridylen eine ca. 200-fache Konz. wie bei III erforderlich ist. Nur die N-Methylverb. von II scheint denselben Wirkungsgrad zu haben wie III. Blutdruckverss. an Katzen ergaben, daß die erwähnten Stoffe mit Ausnahme des β, β -Dipyridyls eine ähnliche Wrkg. ausüben wie III, u. daß nur der Wirkungsgrad verschieden ist; β, β -Dipyridyl bewirkt nach anfänglicher Blutdrucksteigerung eine deutliche Blutdrucksenkung.

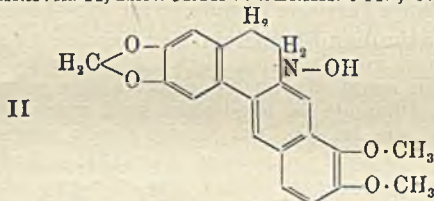
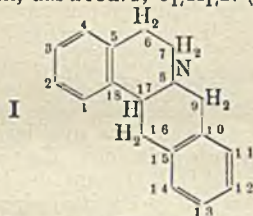
Versuche. 40 kg Tabakextrakt aus Kentuckytabak mit W. u. konz. NaOH versetzt, u. so lange mit W.-Dampf dest., bis mit Pikrinsäure keine oder nur schwache Trübung entsteht. Aus Rückstand u. Dest. wurden die Rohbasen mit Ä. u. Chlf. extrahiert u. fraktioniert dest. Die zwischen 130 u. 145° (10 mm) sd. Anteile stellten die „Nicotinfraction“ dar. Diese wurde mit Pikrinsäure gefällt. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation der Pikrate wurden 2 Gruppen von Pikraten isoliert: *Dipikrat von I*: 28,36 g säulenartige Krystalle, F. 191—192° u. *Dipikrat von II*: 21,38 g 4—6-eckige Blättchen, F. 201—204°. Durch Zers. dieser Pikrate wurden aus 28 g Pikrat 5,72 g I vom Kp.₁₁ 130,5—131,3°, u. aus 20,92 g Pikrat 4,57 g II vom Kp._{10,5} 137,5 bis 138,5° erhalten. I, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$, nahezu wasserklare Fl. von schwach bas. Geruch, $d_{19,5}^{20} = 1,0737$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17,70$, $n_{\text{D}}^{18,5} = 1,5378$; die salzsaure Lsg. zeigt Rechtsdrehung. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht *Nicotinsäure*, wodurch ein Pyridinring mit einem Rest in β -Stellung bewiesen war. Methylimidbest. verlief negativ. Beweis des Vorliegens von *Nornicotin* durch Überführung in das *Jodmethylat*, das mit dem aus Nicotin erhältlichen ident. ist. Derivv. von I: *Pikrolonat*, F. 250—252°; *Harnstoffverb.*, F. 167—170°; *Phenylthioharnstoffverb.*, F. 176—177°. Gewisse Abweichungen in den FF. der Derivv., dem Kp. u. der Dichte von I von den Daten des von v. BRAUN u. WEISSBACH aus Nicotin dargestellten *Nornicotins* sind wahrscheinlich auf teilweise Racemisierung beim Abbau zurückzuführen. — Die Dehydrierung von I erfolgte quantitativ durch Leiten über Platinasbest bei 320—330°, u. führte zu 2-[β -Pyridyl]-pyrrol, lanzenförmige Krystalle vom F. 100—102°; Pikrat F. 202—203°. — II ist ebenfalls eine schwach bas. riechende Fl., $d_{20}^{20} = 1,0761$, $[\alpha]_{\text{D}}^{17,5} = -72,50$, $n_{\text{D}}^{18,5} = 1,5428$; die



salzsaure Lsg. zeigt Linksdrehung; *Pikrolonat*, F. 233—235°; *Harnstoffverb.*, F. 182 bis 185°, *Phenylthioharnstoffverb.*, F. 162—164°; Zus. $C_{10}H_{14}N_2$ (= Isomeres von Nicotin). II liefert durch Oxydation mit HNO_3 Nicotinsäure u. eine *Verb.* $C_{10}H_7N_3O_2$ (F. 154,5 bis 155°), die wahrscheinlich ein *Mononitrodipyrpyridyl* darstellt. Bei der Bldg. des *Jodmethylats*, F. 212—214°, werden 3 Moll. Jodmethyl verbraucht. Durch katalyt. Dehydrierung von II über Platinasbest bei 325—330° entstand das mit W. nicht mischbare β,α -*Dipyrpyridyl*, $C_{10}H_8N_2$, Kp.₁₉ 158—160°; *Pikrat*, F. 168—170°, *Pikrolonat*, F. 243,5 bis 245°. Danach ist die Konst. des Nebenalkaloids II als 1-2-[β -Pyridyl]-piperidin (II) festgelegt. Durch Behandlung mit Jodmethyl konnte II in die *N-Methylverb.* übergeführt werden. Kp.₁₈ 135—138°, *Dipikrat*, F. 213,5—214°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 627—59. Dez. 1931. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissensch., u. Berlin, Pharmazent. Inst. d. Univ.)

KOBEL.

Walter Awe, *Die Nomenklatur der berberinähnlichen Alkaloide*. Die berberinartigen Alkaloide lassen sich sämtlich auf eine gemeinsame „Stammsubstanz“ zurückführen, das Prod. I, $C_{17}H_{17}N$ (vgl. CHAKRAVARTI, HAWORTH u. PERKIN JUN., C. 1928.



I. 335), für das Vf. auf Grund der histor. Entw. u. wegen der dominierenden Stellung des *Berberins* innerhalb der ganzen Reihe den Namen „*Berbin*“ empfiehlt. Dann ist z. B. *Berberin* selbst (II), als 2,3-*Methylendioxy-11,12-dimethoxy-3,9,16,17-dehydroberbiniumhydroxyd* zu bezeichnen. Vf. zeigt an Hand weiterer Beispiele die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Nomenklatur. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 270. 156—63. März 1932. Göttingen, Univ.)

A. HOFFMANN.

Ruth E. L. Berggren, *Der Phosphorgehalt des Caseins*. Vorl. Mitt. Der Phosphorgeh. des Caseins, bzw. das Verhältnis P/N, hängt von der Darst. des Caseins ab. Wird die Milch vor der Fällung des Caseins hinreichend lange dialysiert, so läßt sich das Verhältnis P/N des ausgefällten Caseins bis auf 0,0215 herabdrücken. Die Wirksamkeit der Dialyse hängt auch ab von der Natur des Sterilisierungsmittels. Die Wrkg. der organ. Antiseptica ist im allgemeinen gleichartig. NaF bewirkt dagegen eine schnellere Dialyse, aber das Verhältnis P/N des gewonnenen Caseins liegt wesentlich höher als bei den Ansätzen, die durch organ. Mittel sterilisiert waren. (Journ. biol. Chemistry 95. 451—60. März 1932. New Haven, Univ.)

OHLE.

Ruth E. L. Berggren, *Die Anwendung der colorimetrischen Methode von Fiske-Subbarow zur Bestimmung des Phosphors im Casein*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß die colorimetr. Methode von FISKE-SUBBAROW zur Best. des P-Geh. des Caseins geeignet ist. (Journ. biol. Chemistry 95. 461—64. März 1932.)

OHLE.

Sydney John Folley, *Die Natur des Plasteins*. Plastein, das aus konz. Lsgg. der Prodd. ausfällt, welche durch Pepsinverdauung von Proteinen bei $pH = 4$ entstehen, wird als ein Protein angesehen, das durch Resynthese mittels eines proteolyt. Enzyms entstanden ist (WASTENEYS u. BORSOOK, C. 1930. I. 3057). Vf. zeigt die Unhaltbarkeit der bisherigen Schlüsse u. beschreibt eine Mol.-Gew.-Best. eines aus Tialbumin hergestellten Plasteinpräparats nach der SVEDBERG'schen Methode (bei $pH = 9,2$ u. 21,1°), bei der sich als obere Grenze für das Mol.-Gew. 1000 ergibt. Danach ist Plastein bestimmt kein Protein. Weiterhin wird die Verteilung des Stickstoffs im Plastein nach der Methode von PLIMMER u. ROSEDALE (C. 1926. II. 77) bestimmt u. mit den Werten dieser Autoren für Eiereiweiß verglichen. Es ergibt sich: Die Vergleichssubstanzen sind im großen Ganzen ähnlich, nur beim Amid-N u. dem Totalmonoaminsäuren-N sind beträchtliche Unterschiede vorhanden (vgl. aber GORTNER u. HOLM, Journ. chem. Soc., London 39 [1917]. 2736), die deswegen reell sein dürften, weil die Werte, die an Plasteinpräparaten von SAWJALOW (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [Russ.] 54 [1908]. 119) u. ROSENFELD (HOFMEISTERS Beitr. 9 [1907]. 215) erhalten wurden, mit denen des Vf. gut übereinstimmen. Durch Darst. u. Fraktionierung des Phenylisocyanatderiv. zeigt Vf. schließlich, daß Plastein ein Gemisch von wenigstens zwei Substanzen ist, die kein wesentlich vom Mol.-Gew. einer Proteose

(Phenylisocyanatderiv. 782) abweichendes Mol.-Gew. (Phenylisocyanatderiv. 1025 u. 468) haben. (Biochemical Journ. 26. 99—105. 1932. Univ. of Manchester, Dept. of Physiology.)
BERGMANN.

Jean-Jacques Trillat, *Untersuchungen über die Struktur der Gelatine*. Getrocknete Gelatine ergibt bei einer röntgenograph. Unters. senkrecht zur Trocknungsebene einen amorphen Halo, der durch 2 feine Ringe kristallin. Charakters begrenzt ist. Bei der Unters. parallel zur Trocknungsebene entstehen sowohl am Halo sowie an den kristallin. Ringen polare u. äquatoriale Verstärkungen, die für eine Orientierung in einer bestimmten kristallograph. Richtung charakterist. sind (vgl. C. 1930. I. 3280). Die Orientierung des kristallisierten Teiles ist stärker als die des amorphen. Es wird in Übereinstimmung mit K. H. MEYER u. MARK die Auffassung vertreten, daß sich die Gelatine aus 2 Phasen zusammensetzt: aus einer kristallisierten, polymerisierten, bestehend aus langgestreckten, durch Hauptvalenzkräfte gebildeten Ketten von Aminosäureresten, die sich beim Trocknungsprozeß parallel richten, ferner aus einem amorphen, weniger polymerisierten Teil mit geringerer Richtungsstension (vgl. GERNGROSS, TRIANGI u. KÖPPE, C. 1930. II. 1859). Dieser enthält den Hauptteil des in der Gelatine enthaltenen W. u. bildet den „Kitt“ für die Hauptvalenzketten, die durch seitliche Nebervalenzkräfte an einigen Stellen miteinander verbunden sind. Auf diese Weise entsteht die Auffassung von einer schwammähnlichen Struktur des Gelatinemicells. Diese Ansicht ähnelt den für Cellulosederiv. u. für Kautschuk geltenden Theorien. Bei der Unters. von gedehnter Gelatine senkrecht zur Dehnungsrichtung verstärken sich die Charakteristiken eines Faserdiagramms mit weitgehender Parallelisierung in der Dehnungsrichtung. Die Identitätsperiode der 200% gedehnten Gelatine wird aus 4 symm. gelegenen Interferenzpunkten zu $a = 9,5 \text{ \AA}$ berechnet. Eine starke Erhöhung der Widerstandsfähigkeit in der Dehnungsrichtung wird festgestellt in Übereinstimmung mit den Arbeiten von BERGMANN u. JACOBI (vgl. auch KATZ u. GERNGROSS, C. 1926. II. 2045). Bei zunehmendem Quellungsgrad der Gelatine verliert einer der beiden Ringe des kristallin. Teiles allmählich an Intensität bis zum völligen Verschwinden, während der andere Ring bei gleichzeitiger Vergrößerung des amorphen Halos seinen Radius nach Maßgabe der W.-Aufnahme verringert. Die Quellungserscheinung wird ähnlich der Auffassung von GERNGROSS, HERRMANN u. ABITZ (C. 1931. I. 3573) erklärt. Das W. dringt zwischen die auseinandergespreizten Hauptvalenzketten, indem es sich unter gleichzeitiger Auflockerung der seitlichen Nebervalenzketten mit der amorphen Phase mischt. (Ann. Inst. Pasteur 48. 400—12. Journ. Chim. physique 29. 1—10. März 1932.)
BACH.

A. L. Ferguson und **A. W. Schluchter**, *Das Kombinationsgewicht von Gelatine als Säure*. Potentiometr. gemessene, durch steigenden Zusatz von Gelatine wechselnde Wasserstoffionkonz. einer NaOH-Gelatine-lsg. lassen die Säurewrgk. der Gelatine erkennen. Für 3 verschiedene NaOH-Konz. ergaben sich 3 analoge Potentialkurven, aus denen das maximale Basenkombinationsgewicht der Gelatine ermittelt wurde. Es wird eine stöchiometr. Rk. von Gelatine mit NaOH vermutet, u. zwar unter Bldg. von hochdissoziiertem Na-Gelatinat, da sich die Na-Ionenkonz. durch den Gelatine-zusatz nicht verändert. Die Tatsache der Unabhängigkeit des Kombinationsgewichtes von der für den betreffenden Vers. verwendeten NaOH-Konz. wird als Beweis dafür angesehen, daß es sich bei der Rk. Gelatine-NaOH um keine Adsorptionserscheinung handeln könne. Die aus der Literatur bisher bekannt gewordenen Werte des Basenkombinationsgewichtes werden angeführt. Der sich aus der vorliegenden Arbeit ergebende Wert wird mit 1370 gm angegeben, bezogen auf Trockengelatine. (Journ. gen. Physiol. 15. 463—75. 20/3. 1932. Michigan, Ann Arbor, Univ.)
BACH.

A. L. Ferguson und **A. W. Schluchter**, *Die Beweglichkeit des Gelatineions*. Nimmt man eine chem. Rk. von Gelatine mit NaOH unter Bldg. eines hochdissoziierten Salzes an (vgl. vorst. Ref.) so können die Ionenkonz. beider Lsgg. potentiometr. gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit werden für das Gemisch Gelatine-NaOH Potentialkurven aufgestellt, wobei die Gelatinezusätze von Null bis zur völligen Kombination mit NaOH variiert u. die NaOH-Konz. konstant gehalten werden. Setzt man die bekannten Beweglichkeitszahlen der an einer Konz.-Kette von den Typen $H_2 / NaOH / NaOH + x \text{ gm Gelatine} / H_2$ oder $H_2 / NaOH / KCl \text{ (sat.) } NaOH + x \text{ gm Gelatine} / H_2$ beteiligten Ionen in die modifizierte HENDERSON-Formel ein u. nimmt für die unbekanntete Beweglichkeitszahl des Gelatine-Ions 20 an, so erhält man eine bemerkenswerte Übereinstimmung der durch die Formel errechneten Potentialwerte

mit den experimentell gefundenen. Beiderlei Werte wurden bei 2 verschiedenen Konz. NaOH ermittelt. Der Beweglichkeitswert 20 kann demnach für das Gelatine-Ion als richtig gelten; er erwies sich von der NaOH-Konz. unabhängig. (Journ. gen. Physiol. 15. 477—85. 1932. Michigan, Ann Arbor, Univ.) BACH.

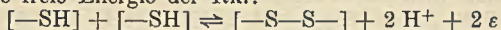
David I. Hitchcock, *Die Kombination eines Standardgelatinepräparates mit Salzsäure und Natriumhydroxyd*. Der Trocknungsprozeß einer Standardgelatine im Vakuum wurde unter Verwendung der ABDERHALDENSchen Trockenapparat bei verschiedenen Temp. beobachtet, u. annähernd Gewichtskonstanz bei den Trockentemp. 60 u. 80° nach 2-wöchentlicher Trocknungsdauer festgestellt, während sich bei höheren Temp. keinerlei Anzeichen von Konstanz bemerkbar machten. Asche-, N-, Leitfähigkeitswerte u. der isoelekt. Punkt (bei $p_H = 4,85$) der verwendeten Standardgelatine werden angegeben. Das Wasserstoff- u. Chloridbindungsvermögen der Gelatine wurde durch Ermittlung der EMK. einer Konz.-Kette ohne fl. Verb. vom Typ $Ag/AgCl/HCl + Gelatine/H_2$ bestimmt, wobei die Konz. der HCl konstant gehalten u. die Gelatinekonz. variiert wurden. Ergebnis: 1 mg Gelatine verbindet sich in 0,1-mol. HCl-Lsg. maximal mit $9,58 \times 10^{-4} H^+$ u. $2,0 \times 10^{-4} Cl^-$. Diese Werte wurden als von der Gelatinekonz. u. vom p_H unabhängig befunden. In einer zweiten Vers.-Reihe wurde die Kombinationskurve von H- u. OH-Ionen bei annähernd konstanter Gelatine, aber wechselnder HCl bzw. NaOH-Konz. durch p_H -Best. (H-Elektrode) ermittelt. Messungsbereich: $p_H = 1,1—12,5$. Bei $9,6 \times 10^{-4}$ wurde in Übereinstimmung mit dem nach der obigen Methode gefundenen Wert der Grenzwert für die H^+ -Bindung ermittelt. Die Kurve schneidet die Nulllinie beim $p_H = 4,85$ entsprechend dem vorher ermittelten isoelekt. Punkt. Auf der alkal. Seite der Kurve ergibt sich in Übereinstimmung mit LOEB eine Verflachung bei $p_H = 8$; nach einem weiteren Anstieg erscheint das Maximum der OH-Bindung zwischen $p_H = 12$ u. 12,5 entsprechend $9—9,5 \times 10^{-4}$. Da eine Reproduktion dieser OH-Kombinationswerte bei anderen Gelatineansätzen der gleichen Rohstoffquelle nicht gelang, wurden diese Werte als für die Charakterisierung von Gelatinepräparaten ungeeignet betrachtet. (Journ. gen. Physiol. 15. 125—38. 1931. New Haven, Yale Univ.) BACH.

E. Biochemie.

J. C. Ghosh, S. N. Raychaudhuri und S. C. Ganguli, *Untersuchungen über das Oxydations-Reduktionspotential*. I. *Cystin*. Es wird an Unters. von DIXON u. QUASTEL (C. 1924. I. 2099) u. von MICHAELIS u. Mitarbeitern (MICHAELIS u. FLEXNER, C. 1929. I. 2525; BARRON, FLEXNER u. MICHAELIS, C. 1929. II. 906) über das Red.-Potential von Cystein an Au- u. Hg-Elektroden angeschlossen, wonach folgende Gleichung gelten sollte: $E = E_0 - (RT/F) \cdot p_H - (RT/F) \cdot \log [Cystein]$. Die erhaltenen Ergebnisse schienen keine Schlüsse auf die Cysteinoyxidation im Stoffwechsel zuzulassen. Vff. stellten fest, daß an Pt entladener Wasserstoff bei $p_H = 0,3$ bei einer Stromdichte von $1 \cdot 10^{-3}$ Cystin zu Cystein zu reduzieren vermag, nicht jedoch bei geringeren Stromdichten. Aus der qualitativen Kenntnis des zu dieser Red. nötigen negativen Potentials wurde eine Methode zur Best. des Redoxpotentials ausgearbeitet. Zu diesem Zweck führte man durch kathod. Red. an einer Hg-Elektrode Cystin teilweise in Cystein über (anaerob) u. bestimmte sodann die zeitliche Änderung des negativen Potentials in N_2 -Atmosphäre. Für p_H -Werte oberhalb 7 folgen die beobachteten Grenzwerte der EK. der von dem Vorliegen eines thermodynam. Gleichgewichtes geforderten Gleichung ($E_0 = 0,0793$): $-E = E_0 - (RT/F) \cdot p_H - (RT/F) \cdot \log [Cystein] / \sqrt{[Cystin]}$. Ferner wurde der Einfluß der Veränderung des Verhältnisses Cystein zu Cystin auf die EK. untersucht u. formelmäßig erfaßt. Die Vers. mußten unter peinlichstem Ausschluß von O_2 durchgeführt werden. Die Cystinbest. erfolgten colorimetr. Die Vers.-Anordnung wird genau beschrieben ($t = 25^\circ$). Es ergab sich, daß nur in *neutraler* u. *alkal.* Lsg., nicht aber in *saurer* Lsg. ein thermodynam. Gleichgewicht vorliegt. Den Potentialbest. liegt folgender Vorgang zugrunde: $2 \text{ Cystein} \rightleftharpoons \text{Cystin} + 2 H^+ + 2 e$. Die Red.-Wrkg. von Cystein soll mit der Dissoziationsfähigkeit der SH-Gruppe oberhalb $p_H = 7$ zusammenhängen. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 43—52. Jan. 1932. Dacca, Univ., Chemical Lab.) SCHÖB.

J. C. Ghosh, S. N. Raychaudhuri und S. C. Ganguli, *Untersuchungen über das Oxydations-Reduktionspotential*. II. *Thioglykolsäure und Thiomilchsäure*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der experimentelle Beweis für die Gültigkeit einer thermodynam. begründeten Gleichung zur Ermittlung des Oxydations-Red.-Potentials des Cystein-Cystinsystemes bot Veranlassung zur Unters. von Thioglykol- u. Thiomilchsäure nach dem gleichen Prinzip. Die SH-Verbb. wurden in *neutraler* Lsg. mit der äquivalenten Menge H_2O_2 zu

den Disulfiden oxydiert. Diese Disulfide wurden ohne vorherige Isolierung in Pufferlsgg., deren p_H man elektrometr. bestimmte, zu den Verss. verwendet ($t = 30^\circ$). Die experimentellen Resultate oberhalb $p_H = 7$ lassen sich durch folgende thermodynam. Gleichung wiedergeben: $E = 0,0798 - (RT/F) \cdot p_H - (RT/F) \cdot \log [RSH] / \sqrt{[RSSR]}$. Es ist bemerkenswert, daß E_0 für Thioglykol-, Thiomilchsäure u. Cystein gleich groß gefunden wurde. Die freie Energie der Rk.:



scheint daher von der Natur des Radikals, welches mit dem S-Atom der SH-Gruppe verbunden ist, unabhängig zu sein. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß die RAMAN-Spektren aller Mercaptane u. von H_2S ident. sind. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 53—54. Jan. 1932. Dacca, Univ., Chemical Lab.) SCHÖBERL.

E₁. Enzymchemie.

M. Gard, Herbstfröste, oxydierende Fermente und Verfall von in voller Vegetation befindlichen Pflanzen. Beim Gefrieren der Pflanzen geht die Turgescenz verloren. Es wird ein Anwachsen der Wirksamkeit von Peroxydase u. Tyrosinase beobachtet. Diese Zunahme erreicht nach einiger Zeit ein Maximum (bei *Lenzites variegata* z. B. zwischen 38 u. 41 Stdn.). (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1184—87. 4/4. 1932.) HESSE.

A. Laursen, Über die oxydierenden Fermente in Gummi arabicum und ihre Inaktivierung. Die Peroxydase des Gummi arabicum läßt sich durch 60 Minuten langes Erwärmen der wss. Lsg. auf 80° inaktivieren. Eine wesentliche Schädigung der Viscosität erfolgt bei diesem Verf. nicht. Es ist bemerkenswert, daß die Oxydasen schon nach 15 Minuten langem Erwärmen auf 80° inaktiviert sind, während bei den Peroxydasen 60 Minuten erforderlich sind. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 54—57. März 1932.) WILLST.

Masanobu Ido, Untersuchungen über das bacilläre proteolytische Enzym. I. Über den Einfluß der Elektrolyten und der Nichtelektrolyten auf die Enzymwirkung. Untersucht wurde der Einfluß von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten auf die Enzymwrkg. von Nattobacillen, die auf Daizu-Agar als Nährboden kultiviert waren u. deren „ausgewaschene, filtrierte Fll.“ als Enzymlsg. verwendet wurden. NaCl ist von großem Einfluß auf die Enzymwrkg. — Chloride, Bromide, Jodide u. S-Verbb. können entweder hemmen oder aktivieren oder ohne Wrkg. sein. Die hemmende Wrkg. steht in Beziehung zum Kation, während bei der aktivierenden Wrkg. kein Einfluß des Kations beobachtet wird. Jedoch sind auch Verschiedenheiten vorhanden, aus denen auf verschiedenen Einfluß der Anionen geschlossen werden kann. — Harnstoff u. Kreatinin fördern die Enzymwrkg., Phenol, A. u. Rohrzucker hemmen. (Sci-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 10. 1. 1931.) HESSE.

Masanobu Ido, Untersuchungen über das bacilläre proteolytische Enzym. II. Mitt. Über die bacilläre proteolytische Wirkung gegen die Bakterien. (I. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die bacilläre trypt. Wrkg. gegen Bakterien. — Je höher die Bakterien erhitzt werden, desto mehr wird die Verdauung der Bakterien (*Bakteriolyse*) erleichtert. — Die grampositiven Bakterien sind sehr widerstandsfähig, sie können gar nicht verdaut werden. Die gramnegativen werden gut verdaut. Nach Behandlung mit Sand zur Zerstörung der Bakterien war die Verdaulichkeit der Bakterien nicht erhöht. Die Widerstandsfähigkeit der Bakterien gegen das proteolyt. Enzym wurde durch die Behandlung mit A., Ä., $CHCl_3$ usw. geringer. Das Optimum der proteolyt. Wrkgg. gegen Bakterien liegt bei $p_H = 7,6$ — $8,3$. — Diejenigen Bakterien, zu deren Vernichtung höhere Tempp. benötigt werden, werden auch erst bei höheren Tempp. proteolyt. verdaut; Bakterien, welche schon bei niederen Tempp. abgetötet werden, werden auch schon bei niedrigeren Tempp. proteolyt. verdaut. (Sci-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 10. 2. 1931.) HESSE.

Masanobu Ido, Untersuchungen über das bacilläre proteolytische Enzym. III. Mitt. Über die Toxizität und Immunogenkraft der mit dem Enzym behandelten Cholera-vibrionen. (II. vgl. vorst. Ref.) Cholera-vibrionen wurden durch das bacilläre proteolyt. Enzym verdaut u. die Fl. durch Porzellankerzen filtriert. Die mit Enzym behandelten Vibrionen sind nach 6 oder 24 Stdn. fast ebenso tox. wirksam wie die unbehandelten Cholera-vibrionen; die Toxizität des Filtrates ist etwas geringer. Die so behandelten Cholera-vibrionen u. auch die Filtrate haben ihre Immunogenkraft behalten; werden die Cholera-vibrionen jedoch 5 Tage lang durch das proteolyt. Enzym verdaut, so vermindert sich ihre Immunogenkraft. — Behandelt man Cholera-vibrionen mit HCl-Pepsin u. mit bacillärem trypt. Enzym, so wird ihre Antigenkraft erheblich herabgesetzt. (Sci-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 10. 3. 1931. Tokyo Jikei-Kwai Medical College.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

K. Kobayashi, K. Yamamoto und J. Abe, *Über Carotin im Palmöl*. Da Palmöl mit japan. saurer Erde (acid clay) dieselbe blaugrüne Farbrk. gibt wie Carotin oder Dorschlebertran, vermuteten Vff. das Vorliegen eines Carotinoids. Durch spektr. Vergleich von Carotinlg. in Bzl. u. PAc. mit gleich tieffarbigen Lsgg. von Palmöl in denselben Lösungsm. wird das Vorliegen von Carotin selbst im Palmöl bewiesen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**. 434 B—436 B. Nov. 1931. Waseda Univ., Fac. of Science and Engineering.) BERGMANN.

K. Kobayashi, K. Yamamoto und J. Abe, *Die Farbreaktion von Carotin im Palmöl mit japanischer saurer Erde (acid clay)*. Nachdem nachgewiesen worden war (vgl. vorst. Ref.), daß das orangefarbene Pigment im Palmöl Carotin ist, zeigen Vff., daß auch das Prod., das durch Adsorption an japan. saurer Erde (unter Blaufärbung) u. anschließende Elution mit geeigneten Mitteln entsteht, unverändertes Carotin ist. Als Nachweismethode wird die absorptionspektr. verwendet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 35 B—41 B. Jan. 1932. Waseda Univ., Fac. of Science and Engineering.) BERGMANN.

G. Tanret, *Über die Glykoside der Blätter von Nerium Oleander*. Die Blätter von *Nerium Oleander* enthalten zwei Glykoside: das wasserlösliche u. chloroformunl. *Nerinin* u. das wasserunl. u. chloroformlösliche *Oleandrin*. Ersteres ist leicht l. in W., A. u. Aceton, unl. in Ä., Chlf. u. Bzl., linksdrehend, u. besitzt Reduktionsvermögen. Mit H₂SO₄ gibt es in verdünntester Lsgg. orangefarbene Färbung, die langsam in Lila umschlägt, während bei Anwesenheit von Brom oder NO₂ rosarote Farbe auftritt. Es unterscheidet sich durch seine Farberkk. vom Strophantin. Nach Hydrolyse mit 5%ig. H₂SO₄ erhält man braunes *Nerigenin*, Glucose u. einen weiteren, bisher noch undefinierten Körper. *Nerinin* ist durch Emulsion spaltbar. *Nerigenin* ist rechtsdrehend. *Oleandrin* gibt nach Hydrolyse neben dem Aglucon Glucose, die kristallisiert erhalten u. identifiziert wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 914—16. 7/3. 1932.) LINSER.

Juan A. Dominguez, *Lycopodium Saururus Lam., vulgo Pillijan*. Die botan. Zugehörigkeit u. das äußere Aussehen der Pflanze werden besprochen u. es wird eine kurze Übersicht über frühere chem. Unters. gegeben. — Vf. gelingt die Isolierung des von früheren Bearbeitern nur halblich erhaltenen *Pillijanins* C₁₅H₂₄N₂O in kristallisierter Form (Nadeln, F. 64—65°). Vf. zieht mit Vorbehalt die Struktur eines *Oxyamyl-nicotins* für das Pillijanin in Betracht, da bei seiner Dest. im H₂-Strom eine flüchtige Base mit den Eigg. des *Nicotins* entsteht.

Versuche. Die Pflanze wurde mit schwach weinsäurehaltigem W. heiß extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft, mit Ca(OH)₂ neutralisiert u. völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit A., mit PAc. u. mit Amylalkohol extrahiert. Die nach dem Verdampfen der Lösungsmittel hinterbliebenen Rückstände wurden soweit möglich in essigsäurehaltigem W. gel., aus den Lsgg. wurden harzige Verunreinigungen mit Pb-acetat entfernt, die Filtrate wurden mit H₂S entbleit. Aus dem in W. aufgenommenen Rückstand der PbS-Filtrate wird eine Verunreinigung durch Ausschütteln mit Ä. entfernt, nach dem Sättigen der wss. Lsg. mit Na-borat wird dann mit Chlf. ausgeschüttelt. Die weitere Reinigung erfolgt über das Pillijaninsulfat (Tabelle mit Farb.- u. Fällungsrkk. im Original). An Salzen werden beschrieben: *Sulfat*, mikrokristallin, bei 150° Schwarzfärbung ohne Schmelzen, *Chlorhydrat*, kristallisiert schwer, *Chloroplatinat*, zl. in W. u. A., gelbe Blättchen, Zers. bei 200°, *Chloraurat*, gelb, mikrokristallin. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica **20**. 534—47. 1931.) WILLSTAEDT.

Alfred Torricelli, *Alkaloidgehalt der verschiedenen Organe von Atropa Belladonna*. Es wurde der Alkaloidgeh. der Blätter u. Stengel der im Tessin kultivierten *Atropa belladonna* in verschiedenen Stadien der Entw. untersucht. Die Blätter u. die unreifen Beeren zeigen den höchsten Alkaloidgeh. (0,97 bzw. 0,89%). Die Stengel, selbst die vollkommen verholzten, enthalten ebenfalls beachtliche Alkaloidmengen. (Pharmac. Acta Helv. **7**. 20—24. 30/1. 1932.) SCHÖNFELD.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. Lundegårdh, *Studien über die Nährstoffaufnahme der Cerealien samt ihrer Bedeutung für das Wachstum und für das Auftreten nichtparasitischer Erkrankungen*. Ausführliche Unters. über die Aufnahme u. den Austausch von Ionen sowohl bei W.- als auch bei Bodenkulturen. Die Graufleckkrankheit des Hafers wird als Mn-Mangel-

krankheit angesprochen. — Die für die quantitative Best. der Kationen benutzte spektroskopische Methode wird beschrieben. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. **70**. 1021—1153. 1931; Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet **403**. Stockholm, Zentralanstalt f. landwirtschaftl. Versuchswesen.) WILLSTAEDT.

F. Pirrone, *Meeresalgen und Photosynthese*. Zusammenfassung der Ergebnisse der Unters. über die biol. Bedeutung der Komplementärpigmente der Meeresalgen, wie Phycocyanin, Phycocyanthin, Phycoerythrin, für die Photosynthese. (Riv. Ital. Essenze Profumi **14**. 116—18. 15/4. 1932.) HELLRIEGEL.

Knut Sjöberg, *Stoffbildung und Stoffwechsel bei einigen Kulturpflanzen*. II. Mitt. Beitrag zur Kenntnis der Chlorophyll- und Carotinoidbildung bei höheren Pflanzen. (I. vgl. C. **1931**. II. 3109.) Auszug aus der C. **1931**. II. 3219 referierten Arbeit. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. **70**. 1235—51; Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet **404**. Stockholm, Zentralanstalt f. landwirtschaftl. Versuchswesen.) WILLSTAEDT.

Henri Lagatu und Louis Maume, *Kann das Blatt einen Überschuss an mineralischer Nahrung ohne Nutzen für die Entwicklung aufnehmen?* Die Titelfrage wird bei Kartoffelblättern für das Kalium bejaht. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 933—35. 14/3. 1932.) LINSER.

C. H. Werkman und Sara E. Kendall, *Die Propionsäurebakterien*. I. Klassifikation und Nomenklatur. Die Klassifizierung u. Nomenklatur der Propionsäure bildenden Bakterien wird diskutiert. Als Bezeichnung der Gattung wird der Name *Propionibacterium*, ORLA-JENSEN, 1909, beibehalten. Vff. geben eine genaue Beschreibung der 8 bekannten Species *Propionibacterium Freudenreichii*, *P. Jensenii*, *P. Peterssonii*, *P. Shermanii*, *P. pentosaceum*, *P. Thönii*, *P. technicum*, *P. rubrum* u. der neuen Species *P. raffinosaceum*. Unter Zugrundelegung auch der physiol. Eigg. wird folgende allgemeine Gattungsbeschreibung gegeben: Kurze, unbewegliche, nichtsporenbildende, gram-positive Stäbchen, die in saurem Medium oder unter aeroben Bedingungen Involutionen bilden; anaerob, katalasepositiv; Gelatine wird nicht verflüssigt, Indol nicht gebildet. Angegriffen werden Kohlenhydrate, Polyalkohole, Glucoside, Oxy- u. Ketosäuren unter Bldg. von verhältnismäßig großen Mengen *Propionsäure* u. wenig *Essigsäure* u. CO_2 . Erforderlich sind komplexe organ. N-Verbb.; mesophil. Die typ. Species ist *P. Freudenreichii*. (Iowa State College Journ. Science **6**. 17—32. 1931. Iowa State College, Department of Bacteriology.) KOBEL.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Weiteres über biochemische Leistungen des *Thermobacterium mobile* Lindner*. (Vgl. C. **1932**. I. 1915.) *Thermobacterium mobile* verwandelt *Methylglyoxal* (I) wie *Phenylglyoxal* (II) oxydoreduktiv in die entsprechenden α -Oxysäuren. Der lebende Erreger dismutiert I u. II nahezu quantitativ. Isoliert wurden im Falle von I 87% der theoret. möglichen Menge an *d*(—)-*Milchsäure*, im Falle von II 86% *d*(—)-*Mandelsäure*. Die Dismutation verläuft also asymmetrisch. (Biochem. Ztschr. **247**. 246—48. 15/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie.) KOBEL.

R. W. Gerard und I. S. Falk, *Beobachtungen über den Stoffwechsel von *Sarcina lutea**. I. Es wird die Atmung eines Stammes von *Sarcina lutea*, der in einzelnen Kokken von gleicher Größe wächst, nach der WARBURGSchen Methodik untersucht. Der O_2 -Verbrauch der gewaschenen in W. suspendierten Kokken war einige Stdn. nach Beginn des Vers. prakt. konstant u. betrug ca. 2,6 cmm O_2 pro mg Trockengewicht u. Std. oder ca. $7 \mu^3 O_2$ pro Zelle u. Stde. Zu Beginn war der O_2 -Verbrauch beträchtlich höher, nahm erst rasch bis zu dem angegebenen Wert, dann nur noch minimal ab. In 0,2—0,5%ig. Glucoselsgg. fällt der O_2 -Verbrauch entsprechend einer ähnlichen Kurve, doch sind die abs. Werte 100—300% größer als für Suspensionen der Kokken in W. In W. ist der Respirationsquotient konstant u. beträgt ca. 0,67; in Glucose fällt er von 0,95 auf 0,71 innerhalb von 7 Stdn. In wss. Suspension ist der O_2 -Verbrauch unabhängig von der O_2 -Konz., wenn diese über 1% ist. Für Suspensionen in Glucose-lsgg. sind mindestens 2,5% O_2 für maximale O_2 -Aufnahme erforderlich. Unterhalb der krit. Werte der O_2 -Tension wird die O_2 -Aufnahme mit verminderter O_2 -Konz. kleiner. Wenn nach kompletter Anaerobiose Luft zu einer Bakteriensuspension hinzukommt, nimmt die erst rasche O_2 -Aufnahme allmählich ab u. wird schließlich prakt. konstant; die gleiche Abnahme der O_2 -Aufnahme nach Anaerobiose findet auch dann statt, wenn nur geringe Mengen O_2 hinzukommen (0,5% oder weniger), so daß die abs. Mengen dann viel geringer sind. Der O_2 -Hunger nach Anaerobiose ist wenigstens in wss. Lsg. nicht sichtbar begleitet von der Bldg. faßbarer saurer Stoffwechselfrodd., u. während

der Erstickung bildet sich kein CO_2 . Der Oxydationsquotient beträgt sogar in Glucose-lsg., im Gegensatz zu den für die meisten untersuchten Zellen gefundenen Werten, nicht über 0,6. (Biol. Bull. Marine biol. Lab. 60. 213—26. 1931. Chicago, Univ., Departm. of Physiol. and of Hygiene and Bacteriology.)

KOBEL.

R. W. Gerard, *Beobachtungen über den Stoffwechsel von Sarcina Lutea*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Während des relativ konstanten Stadiums (vgl. vorst. Ref.) beträgt der QO_2 von gewaschener *Sarcina lutea* (S.) in W.-Suspension bei 22° im Mittel 2,5, wird nicht verändert durch pH-Änderungen zwischen 7 u. 8, durch Ggw. von Phosphatpuffern bzw. durch Ggw. von NaCl bis zu einer Konz. von $1/5$ -m.; höhere Konz. von NaCl bewirken eine geringe Depression. — Ggw. von Glucose (I) bewirkt eine bedeutende Zunahme von QO_2 , dessen Maximum unabhängig ist von der I-Konz. Die Menge des unter dem Einfluß von I verbrauchten Extra- O_2 kann größer sein als die zur vollständigen Oxydation von I erforderliche, was auf eine „spezif. dynam. Rk.“ deutet. — Na-Lactat (II) kann den QO_2 in wss. Suspension auf über das 20-fache erhöhen. Zugabe von II bewirkt bedeutendes Ansteigen der Atmung, deren Maximum, wenigstens zwischen 0,05 u. 2% II, von der II-Konz. unabhängig ist. Nach Zugabe kleiner Mengen II fällt die Atmung dann rasch wieder auf den Normalwert; die verbrauchte Menge Extra- O_2 entspricht der vollständigen Oxydation von II, sowohl der d- als der l-Form. Bei höheren II-Konz. sinkt die Atmung nach Erreichung des Maximums nur langsam. — Methylenblau (III) verdoppelt die Atmung in wss. Suspension anfangs, senkt sie aber später. Zufügung von III zu einer Suspension von S. in I-Lsg. bewirkt die gleiche Rk.-Folge. Der QO_2 in I-Lsg. wird durch III um 50% gesteigert, doch ist die abs. Zunahme größer als in W., so daß gleichzeitige Ggw. von I u. III eine größere Atmungssteigerung bewirkt, als der Summe der von I u. III einzeln verursachten Effekte entspricht. Zugabe von III zu S.-Suspensionen in II-Lsg. scheint von Anfang an herabsetzend auf die Atmung zu wirken. — Thioglykolsäure verdoppelt die Atmung einer gepufferten wss. Suspension. — NaCN bewirkt bis zu einer Konz. von $1/100$ -m. oder sogar etwas stärker keine Atmungshemmung. Das gilt für die niedrige Atmung von Suspensionen in W., NaCl-Lsg., Phosphatpuffer u. für die durch I, II u. III verursachte erhöhte Atmung. Stärkere NaCN-Konz. hemmen die Atmung; aber sogar $1/10$ -m. NaCN unterdrückt nur $2/3$ — $3/4$ der Gesamtatmung. — CO, das 5% O_2 enthält, beeinflusst die Atmung von S. in wss. Suspension nicht, hemmt aber etwas die durch I u. stark die durch II bewirkte Atmungs Zunahme. Licht hat keinen oder nur geringen Einfluß auf die Hemmung. — Der Stoffwechsel von S. wird mit dem anderer Zelltypen verglichen. (Biol. Bull. Marine biol. Lab. 60. 227—41. 1931. Chicago, Univ., Department of Physiol.)

KOBEL.

A. G. Lochhead und Leone Farrell, *Akzessorische Nährstoffe für osmophile Hefen*. I. Ein Bioaktivator in Honig, der die Gärung stimuliert. Honig enthält einen Aktivator, der die Gärung durch gewisse osmophile Hefen der Gattung *Zygosaccharomyces* in synthet. Medium stimuliert. Diese Substanz ist dialysabel, unl. in Ä. u. Aceton, nicht fällbar durch 85%ig. A., widerstandsfähig gegen Erhitzen in saurer Lsg. u. nicht flüchtig. Die aktivierende Wrkg. des Honigs wird geschwächt durch Erhitzen in alkal. Lsgg. u. durch längere Einw. mäßiger trockener Hitze. Das akt. Agens kann durch auswählende Adsorption an Tierkohle in 2 Fraktionen zerlegt werden. Der adsorbierte Anteil, der durch A. wieder eluiert werden kann u. die nicht adsorbierte Fraktion sind für sich allein verhältnismäßig unwirksam; für die Stimulierung der Gärung ist die Ggw. beider Fraktionen erforderlich. (Canadian Journ. Res. 5. 529—38. Nov. 1931. Labor. of the Division of Bacteriol., Dominion Experim. Farms, Ottawa u. National Research Council of Canada.)

KOBEL.

Leone Farrell und A. G. Lochhead, *Akzessorische Nährstoffe für osmophile Hefen*. II. Vergleich des Honigbioaktivators mit Bios. (I. vgl. vorst. Ref.) Die durch Behandlung mit Tierkohle erhältlichen komplementären Fraktionen des Bioaktivators aus Honig (vorst. Ref.) verhalten sich ähnlich wie Bios I (Inosit) u. Bios II von MILLER bzgl. des Torontostammes von *Saccharomyces cerevisiae*. Durch Behandlung von Honig mit Tierkohle wird Bios II adsorbiert u. der allein verhältnismäßig unwirksame Rückstand enthält Inosit. Inosit ist jedoch bzgl. der Stimulierung des untersuchten osmophilen *Zygosaccharomyces*stammes nicht der akt. Bestandteil des Tierkohlefiltrats; das Wachstum dieses Organismus ist abhängig von einer anderen Substanz, die, obgleich sie für die Torontohefe nicht wesentlich ist, in dem rohen Bios vorhanden zu sein scheint. (Canadian Journ. Res. 5. 539—43. Nov. 1931. Labor. of the Division

of Bacteriol., Dominion Experiment. Farms, Ottawa u. National Research Council of Canada.) KOBEL.

Ralph W. G. Wyckoff und Basile J. Luyet, *Die Wirkung von Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen und ultravioletten Strahlen auf Hefe*. Untersucht wurde die Zahl der nach Bestrahlung noch lebend verbliebenen Zellen der Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*). Abweichend von den an Bakterien gemachten Beobachtungen können die Hefen durch die Strahlen geschädigt werden, ohne geradezu getötet zu werden. Bei ultravioletten Strahlen macht sich diese Schädigung in einer Verlangsamung des Wachstums der belichteten Zellen bemerkbar. Die vier verwendeten Wellenlängen ($\lambda = 2536$ bzw. 2652 bzw. 2900 bzw. 3132 Å) ergeben dabei gewisse Verschiedenheiten, die auf die verschiedene Intensität der Strahlen u. die Absorption in der Hefe zurückgeführt werden. — Schädigung mit Kathodenstrahlen oder mit Röntgenstrahlen hat die Entw. einer außergewöhnlich großen Zahl von zweizelligen „Kolonien“ zur Folge; diese sterben bei verlängerter Einw. ab, ohne weiter zu sprossen. Ebenso wie bei vielen höher organisierten Zellen scheint die Fortpflanzungsfähigkeit gestört zu werden durch die Absorption einer Menge von Röntgenstrahlen, die zur völligen u. sofortigen Tötung nicht ausreicht. — Die zerstörende Wrkg. von *Formaldehyd* ähnelt der Wrkg. des ultravioletten Lichtes. Die den Dämpfen von HCHO ausgesetzten Hefen zeigen nicht die Bldg. der 2-Zellenkolonien. — Die vorstehenden Verss. geben keinen Anhaltspunkt dafür, daß geringe Belichtung eine stimulierende Wrkg. auf das Wachstum der Hefe ausübt. (Radiology 17. 1171—75. New York, Rockefeller Inst. for medical Research.) HESSE.

E₄. Tierchemie.

William A. Wolff und D. Wright Wilson, *Anserin in Säugetier-Skelettmuskulatur*. *Anserin* (N-Methylcarnosin) wurde nachgewiesen in der Skelettmuskulatur von Katze (0,09%) u. Hund (0,10%) u. Kaninchen (0,15%), tritt dagegen nicht auf in den Muskeln des Pferdes. Entgegen der herrschenden Ansicht kann Anserin also auch in der Säugetiermuskulatur vorkommen u. ist nicht auf Vögel, Reptilien u. Fische beschränkt. (Journ. biol. Chemistry 95. 495—504. März 1932. Philadelphia, Univ.) OHLE.

Alfred K. Silberman und Howard B. Lewis, *Der Tyrosingehalt von Cocons verschiedener Schmetterlingsarten*. Ein hoher Tyrosingeh. ist kein spezif. Merkmal der Coconproteine. Er wechselt vielmehr stark, je nach der Schmetterlingsart, von der der Cocon stammt, u. zwar von 4,5—12%. (Journ. biol. Chemistry 95. 491—93. März 1932. Ann Arbor, Univ.) OHLE.

E₅. Tierphysiologie.

Edwin J. de Beer und D. Wright Wilson, *Die anorganische Zusammensetzung des Parotissekretes beim Hunde und seine Beziehung zur Zusammensetzung des Serums*. Durch Reizung mit Pilocarpin wurde von n. Hunden u. nach verschiedenartiger Vorbehandlung das Parotissekret chem. untersucht auf p_H , CO_2 , Cl, Na, K, Ca u. gesamte feste Substanz. CO_2 , Ca u. K waren in dem Sekret in höherer Konz. vorhanden als im Blutserum, während sie bei Na u. Cl niedriger war. Nach Injektion entsprechender Mengen von $CaCl_2$ u. Na_2CO_3 , so daß deren Konz. im Blut merklich erhöht war, trat auch eine Vermehrung derselben im Parotissekret auf. Nach Injektion von NaCl, KCl u. K_2CO_3 in das Blut trat keine Veränderung des Sekrets auf. Intravenöse Injektion sowohl von HCl, wie von Na_2CO_3 erhöhen den p_H -Faktor des Parotissekrets. (Journ. biol. Chemistry 95. 671—85. März 1932. Philadelphia, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Fritz Lasch, *Über den Einfluß der erloschenen Sexualdrüsenfunktion auf den Kreatinstoffwechsel*. Personen mit erloschener Geschlechtsfunktion im Alter von 60 bis 82 Jahren erhielten intravenös Kreatin injiziert. In der überwiegenden Mehrzahl verhielt sich der Kreatinstoffwechsel wie bei Kindern vor der Pubertät; es wurde das intravenös zugeführte Kreatin im Harn wieder ausgeschieden. Es besteht nur insofern ein Unterschied, als die Ausscheidung beim Kinde quantitativ, bei den senilen Personen nur zum Teil erfolgt. Es spricht dieses Ergebnis erneut für einen engen Zusammenhang zwischen Sexualfunktion u. Kreatinstoffwechsel. — Im Blute sind im höheren Alter die Kreatininwerte n., die Werte für Gesamtkreatinin (Kreatin + Kreatinin) liegen aber wesentlich unter denen im mittleren Alter. (Ztschr. ges. exp. Medizin 81. 314—20. 2/4. 1932. Lainz, IV. med. Abt. des Versorgungsspitals der Stadt Wien.) WAD.

E. C. Dodds, *Die klinische Bedeutung der Sexualhormone*. Allgemeine Übersicht

über Sexualhormone. (Amer. Journ. Obstetrics Gynecology 22. 520—31. 1931. London, Courtauld Inst., Middlesex Hosp.) WADEHN.

S. L. Leonard, Frederick L. Hisaw und H. L. Fevold, Weitere Untersuchungen über das Verhältnis von Follikel- und Corpus luteum-Hormon beim Kaninchen. (Vgl. HISAW u. LEONARD, C. 1930. II. 2793.) Werden neben einer Einheit Corpus luteum-Hormon (*Corporin*) 10 oder mehr Ratteneinheiten Theelin injiziert, so treten die typ. prägraviden Veränderungen am Uterus nicht auf. Theelin verhindert die Wrkg. des Corporins auf den Uterus, wenn es in zu großer Menge vorhanden ist. — Weder Corporin noch Corporin + geeignete Dosen Theelin vermögen auf die Dauer die prägraviden Erscheinungen aufrechtzuerhalten; nach 10 Tagen setzt in jedem Falle eine Rückbildg. der aufgebauten Schleimhaut ein. (Amer. Journ. Physiol. 100. 111—21. 1/3. 1932. Univ. of Wisconsin, Zoology Depart.) WADEHN.

Seichi Saiki, Der Einfluß der Hypophyse und der Ovarien bei der experimentell erzeugten Uterusblutung beim Affen. Makaken erhielten eine Reihe von Injektionen Vorderlappenextrakt. Einige Tage nach Absetzen der Injektionen tritt eine Blutung auf, deren Art u. Dauer sich von der natürlichen kaum unterscheidet. Das Vorderlappenhormon wirkt auf das Ovar ein, das seinerseits Follikelhormon in den Kreislauf sendet. Das Follikelhormon bringt Veränderungen im Uterus hervor, die nach Aufhören der Follikelhormonwrkg. in eine Blutung auslaufen. (Amer. Journ. Physiol. 100. 8—20. 1/3. 1932. Rochester, Univ. of Rochester, School of Med. a. Dent., Dep. of Anat.) WAD.

Herbert M. Evans, Karl Meyer und Miriam E. Simpson, Über die Beziehung des Prolans zu den Hormonen des Hypophysenvorderlappens. Prolan ist mit den Vorderlappensexualhormonen nicht ident., wie die Art seiner Einw. auf das infantile Ovar anzeigt. Während durch steigende Dosen von Vorderlappenimplantaten oder Vorderlappenextrakten das infantile Ovar etwa im selben steigenden Maße reagiert, schwerer wird, ist das bei Prolanzuführung nicht der Fall. Es tritt hier rasch eine Grenze ein, über die das infantile Ovar nicht mehr hinausgeht, auch wenn 10-fache Dosen Prolan angewandt werden. Diese Erscheinung kann so gedeutet werden, daß das Prolan selbst nicht auf das Ovar wirkt, sondern daß es in der Hypophyse Hormon freimacht, z. B. durch Überführung eines Prohormons in Vorderlappensexualhormon. Es zeigte sich nun daß in der Tat eine derartige Aktivierung und zwar auch in vitro sich nachweisen läßt. Wird zu Hypophysenextrakt Prolan gefügt, so ist die nun einsetzende Wrkg. viel größer als die Summe beider Einzelwrkgg. Der in der Hypophyse oder im Hypophysenextrakt mit Prolan reagierende Faktor ist das Wachstumshormon. Jedenfalls war die Aktivitätssteigerung nur dann zu beobachten, wenn in den nach verschiedener Methode gewonnenen Extrakten Wachstumshormon enthalten war. Durch Erhitzen, durch das das Wuchshormon zerstört wurde, wurde auch die Zusammenwrkg. verhindert. Vorderlappensexualhormon u. Prolan steigerten ihre Aktivitäten nicht. Nach den bisherigen Ergebnissen mit wechselnden Mengen Wachstumshormon u. Prolan ist anzunehmen, daß die Einw. des Prolans als katalytisch anzusehen u. eine stöchiometr. Rk. unwahrscheinlich ist. (Amer. Journ. Physiol. 100. 141—156. 1/3. 1932. Univ. of California, Inst. of Exper. Biology.) WADEHN.

F. L. Reichert, R. I. Pencharz, M. E. Simpson, K. Meyer und H. M. Evans, Relative Unwirksamkeit von Prolan bei hypophysektomierten Tieren. (Vgl. vorst. Ref.) Junge weibliche Hunde erhielten 2, 6 u. 12 Monate nach der Operation Prolaninjektionen über mehrere Wochen bis zu 150 Ratteneinheiten täglich. Diese Prolaninjektionen hatten auf das Ovar keinen sichtbaren Einfluß, der Sexualapp. blieb völlig atroph. Ebensovienig wirksam war Prolan bei hypophysektomierten Ratten. Erst zuletzt waren nach Zuführung sehr großer Dosen Prolan (400 Ratteneinheiten täglich) Andeutungen der Einw. auf den Genitaltrakt der Ratte zu beobachten. (Amer. Journ. Physiol. 100. 157—61. 1/3. 1932. Univ. of California; Inst. of Exp. Biol.; Stanford Univ., Dep. of Surgery.) WADEHN.

S. A. Asdell, Die Wirkung der Injektion von Hypophysenextrakt auf die fortgeschrittene Lactation. Die tägliche Injektion von Vorderlappenextrakt (in alkalischer Lsg. gewonnen) hinderte für eine Zeit die Abnahme der Milchabsonderung bei Ziegen, wie sie sonst bei fortschreitender Lactation eintreten pflegt. (Amer. Journ. Physiol. 100. 137—40. 1/3. 1932. Ithaca, New York, Labor. of Animal Nutrition, State Coll. of Agricult., Cornell Univ.) WADEHN.

Fritz Bischoff und M. Louisa Long, Die Wirkung des Adrenalins auf den freien Muskelzucker und die Gesamtkohlehydrate. (Vgl. C. 1930. II. 1869.) Der Kohlehydratg. von Muskeln von Kaninchen 8 u. 24 Stdn. nach Injektion von 0,5 mg Adrenalin

pro kg wurde untersucht. Die Summe aus Glykogen + freiem Muskelzucker ist 8 Stdn. nach der Adrenalininjektion wenig geringer als der gesamte vergärbare Zuckerstoff. Beim n. Hungertier bleibt die Summe aus Glykogen + freiem Muskelzucker hinter dem gesamten vergärbaren Zuckerstoff um 140 mg pro 100 g Körpergewicht (32 Stdn. Hunger) u. 203 mg/100 g Körpergewicht (48 Stdn. Hunger) zurück. Das weist darauf hin, daß vom Adrenalin außer dem Glykogen noch eine Kohlehydratreserve unbekannter Konst. ausgeschüttet wird. — Der vergärbare freie Muskelzucker war 8 Stdn. nach der Adrenalininjektion auf etwa die Hälfte vermindert. — Eine Kohlehydratbilanz beim 2 kg-Kaninchen, die Muskel- u. Blutzucker, Muskelglykogen, gebundene Kohlehydrate, Harnzucker u. Leberglykogen umfaßt, wird aufgestellt, u. die Veränderungen 8 Stdn. nach Adrenalininjektion werden betrachtet. Es werden 64% der Gesamtkohlehydrate wiedergefunden; bei Fortlassung der gebundenen Kohlehydrate sind von 83% der Gesamtkohlehydrate Rechenschaft zu geben. Bemerkenswerte Veränderungen in der N-Ausscheidung im Harn oder in dem Fettgeh. des Muskels wurden nicht beobachtet. Eine Umwandlung von Kohlehydrat in Fett ersieht aber nicht ausgeschlossen. (Journ. biol. Chemistry 95. 743—54. März 1932. Santa Barbara, Santa Barbara Cottage Hosp., Chemic. Labor. of the Potter Metabol. Clin.) WADEHN.

Augusto da Silva Travassos, Mario Bernardes Pereira und Ernst Mislowitz, Über den Verleib der Schilddrüsenstoffe im Säugetierorganismus. Eine Reihe Schilddrüsenpräparate des Handels wurde auf ihre Löslichkeit in physiol. NaCl-Lsg. u. auf ihren J-Geh. untersucht. — Intravenös zugeführtes Thyroxin wird hauptsächlich von der Leber aufgenommen u. dann eliminiert. Die Leber braucht beträchtliche Zeit zu dieser Ausscheidung, noch nach 72 Stdn. finden sich in der Leber erhebliche J-Reste. Die Aufnahme des Thyroxins aus dem Blut u. die Elimination geschieht durch eine gesunde Leber erheblich besser als durch eine erkrankte. (Ztschr. ges. exp. Medizin 81. 288—94. 2/4. 1932. Berlin, Charité II. Med. Klin. Univ.) WADEHN.

Cecile Markowitz und Wallace M. Yater, Die Reaktion von explantiertem Herzmuskel auf Thyroxin. (Vgl. C. 1931. II. 1309.) Kulturen von Herzen aus 2 Tage alten Hühnerembryonen wurden der Einw. von Thyroxin ausgesetzt. Nervenlemente finden sich in Herzen dieses Entwicklungszustandes noch nicht. Trotzdem übte Thyroxin seine typ. Wrkg. auf Pulsschlag u. Kontraktion aus. Das Resultat weist darauf hin, daß bei klin. Hyperthyreoidismus die Tachykardie der Effekt des direkt auf den Herzmuskel wirkenden Thyroxins ist. Nervenlemente spielen dabei keine Rolle. (Amer. Journ. Physiol. 100. 162—66. 1/3. 1932. Washington; Georgetown Univ., School of Med.; Rochester, Mayo Found., Div. of Exp. Surg. a. Path.) WADEHN.

J. L. Lindquist, Die Wirkung des Insulins auf die Motilität der Harnblase beim Hunde. Subcutane Insulininjektion steigert Motilität u. Tonus der Blase der nicht anästhesierten Hündin; dies ist nicht die Folge von Änderungen des intraabdominalen Druckes. Intravenöse Zuckergaben heben häufig die Insulinwrkg. auf. (Amer. Journ. Physiol. 100. 1—7. 1/3. 1932. Chicago, Univ. of Chicago, Physiol. Labor.) WADEHN.

P. Brandt Rehberg, Über Herz hormone. Vortrag. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 41—54. März 1932.) WILLSTAEDT.

Ralph S. Lillie, Einfluß von Cyanid und Sauerstoffmangel auf die Aktivierung von Sternfischeiern durch Säure, Hitze und hypertones Seewasser. (Vgl. C. 1926. II. 259.) Unterdrückung der O₂-Aufnahme von frischen unbefruchteten Sternfischeiern durch Einbringen in cyanidhaltiges oder O₂-freies Seewasser verlängert die Zeit, während der die Eier durch Hitze, Säure oder hyperton. Seewasser künstlich aktiviert werden können, um einige Stdn. Das mögliche Intervall zwischen einer teilweisen u. einer 2. vollkommenen Aktivierung kann ähnlich verlängert werden. Während die Eier diesen Erstickungsbedingungen ausgesetzt sind, nimmt ihre Aktivierbarkeit mit der Länge der Einw.-Zeit ansteigend zu. Eier, die einige Stdn. in cyanidhaltigem oder O₂-freiem Seewasser lagen u. dann in diesem Medium Hitze- oder Säureeinw. ausgesetzt werden, zeigen n. Aktivierung, während die Aktivierbarkeit durch hyperton. Seewasser unter anaeroben Bedingungen unterdrückt ist. Vf. nimmt an, daß die Aktivierung durch hyperton. Seewasser von der vermehrten intrazellulären Bldg. einer komplexen spezif. Verb. (z. B. Protein) abhängt, während bei der anaeroben Aktivierung durch Säure (oder Hitze) die krit. Veränderung in einer Hydrolyse (z. B. einer Phosphagenverb.) besteht, wobei ein Prod. gebildet wird, das sich mit der Komplexverb. zu dem spezif. aktivierenden Körper vereinigt. Die Anhäufung einer bestimmten Menge dieser Substanz ist maßgebend für die Aktivierung. 2 Stoffwechselprozesse, 1 aerober u. 1 anaerober würden so bei der Aktivierung zusammenwirken. Mit dieser Hypothese

stimmt überein, daß weder hyperton. Seewasser noch Säure (oder Hitze) allein die vollkommene Aktivierung bewirken kann. (Biol. Bull. Marine biol. Lab. 60. 288—308. 1931. Marine Biological Labor., Woods Hole u. Labor. of general Physiology, Univ. of Chicago.)

KOBEL.

W. R. Bloor, Ernährung und Blutfettstoffe. Bei länger dauernder Ernährung mit fettreichen bzw. fettarmen Futtergemischen trat bei Hunden u. Kaninchen eine Erhöhung bzw. eine Erniedrigung des Geh. des Blutes an Gesamtfett, Phosphorlipoiden u. Cholesterin auf gegenüber den Konz. bei n. Tieren. Die Veränderungen sind beim Kaninchen wesentlich größer als beim Hunde, besonders nach wiederholtem Wechsel von fettreicher bzw. fettarmer Fütterung. Die Bedeutung dieser Feststellungen, insbesondere auch die Möglichkeit eines verschiedenartigen Kohlehydratstoffwechsels der beiden verschiedenen Tierarten, wird besprochen. (Journ. biol. Chemistry 95. 633—44. März 1932. Rochester, Univ., School Med. u. Dent.)

SCHWAIBOLD.

Alfred F. Hess, Neuere Fortschritte in der Kenntnis des Skorbutis und des anti-skorbutischen Vitamins. Übersichtsbericht. (Journ. Amer. med. Assoc. 98. 1429—33. 23/4. 1932. New York.)

SCHWAIBOLD.

Ottar Rygh, Die neueren chemischen Fortschritte auf dem Gebiet des A-, B- und D-Vitamins. (Vgl. C. 1932. I. 834.) Auszug aus einem Vortrag des Vf. Es wird eine kurze Zusammenfassung der im Jahre 1931 erzielten Ergebnisse bei der chem. Erforschung der Vitamine A, B u. D gegeben. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 12. 27—28. 1932.)

WILLSTAEDT.

Hans v. Euler und Erika Klusmann, Vitamin A, Thyroxin und Follikulin. (Vgl. C. 1932. I. 2970.) Vff. fanden im *Corpus luteum* der Kuh nur Spuren von *Xanthophyll*, doch verdienen auch diese Beachtung, nachdem sich gezeigt hat (C. 1932. I. 246), daß *Xanthophyll* die Wachstumswrgk. des Carotins ergänzt. Vff. prüfen, ob in den Ovarien eine Umwandlung von Carotin in Vitamin A erfolgt, ähnlich wie dies in der Leber der Fall zu sein scheint. Ein PAE.-Extrakt aus Kuhovarien (ohne *Corpora lutea*) zeigt nur allgemeine Absorption bis 310 μ , aber keine Bande bei 328 μ . Im CS_2 -Extrakt der dazugehörigen *Corpora lutea* ließ sich (nach entsprechender Aufarbeitung) wohl β -Carotin, nicht aber Vitamin A spektrophotometr. nachweisen. *Corpora lutea* geben bei Verfütterung von täglich 0,17 g eine wöchentliche Gewichtszunahme von 6,5 g pro Ratte. Es wurde im Anschluß an diese Verss. auch *Placenta* untersucht. In *Kuhplacenta* wurde (nach dem Extrahieren in üblicher Weise) β -Carotin festgestellt, bei Extrakten aus menschlicher *Placenta* liegen die Absorptionsbanden dicht bei denen des *Xanthophylls*. — In Extrakten aus peripheren Nerven konnten Vff. weder durch die $SbCl_3$ -Rk., noch spektroskop. Carotin nachweisen. — Vff. ist es im Gegensatz zu den Befunden von OLCOTT u. MC CANN (C. 1931. II. 3626) nicht gelungen, die Umwandlung von Carotin in Vitamin A durch Lebergewebe *in vitro* einwandfrei durchzuführen. Sie weisen darauf hin, daß eine solche Umwandlung auch in der Nebenniere, in der Milz, im Knochenmark oder in der *Placenta* unter Beteiligung der Sexalhormone vor sich gehen könnte. — In Fortführung früherer Verss. (l. c.) untersuchen Vff. die Wrgk. gleichzeitiger Darreichung von Carotin u. Thyroxin, mit dem Ziel, diejenigen Dosen dieser Verb. aufzufinden, die sich hinsichtlich der Gewichtsänderung des Versuchstieres gerade kompensieren. Sollte sich herausstellen, daß bei großem Vitamin-A-Überschuß große Thyroxindosen ohne Schaden vertragen werden, so käme eine Behandlung des Hyperthyreoidismus durch Carotin- oder Vitamin-A-Diät in Frage. — Es wurde auch die Wrgk. gleichzeitiger Gabe von Carotin u. Follikulin untersucht, die Gewichtszunahme der Tiere wurde durch Follikulin nur wenig erniedrigt. — Mit einem Extrakt aus Weizenkörnern (Vitamin E nach EVANS) wurde bei Ggw. eines Überschusses von Vitamin A keine besondere Zuwachswrgk. erhalten. (Ark. Kemi, Mineral., Geol. Serie B. 11. Nr. 1. 6 Seiten. 1/4. 1932. Stockholm, Univ.)

WILLSTAEDT.

Engbert Harmen Reerink und Aart van Wijk, Das Vitamin-D-Problem. II. *Optische Rotation von Vitamin D.* (I. vgl. C. 1930. I. 1820.) Unters. der Veränderung der Rotation von Ergosterinlsgg. bei Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett ($\lambda > 284 \mu$). Die Rotation erweist sich als linear abhängig von dem Umwandlungsgrade des Ergosterins. Die Verss. sprechen für die Existenz nur eines einzigen Rk.-Prod., des Vitamin D. Die Rotation des Vitamins in Ä. wird berechnet zu: $[\alpha]_D = +66,7^\circ \pm 2,7^\circ$. Aus den bestrahlten Lsgg. lassen sich durch Rekrystallisation u. Vakuumbehandlung mit Digitonin ergosterinfreie, krystalline Vitaminpräparate gewinnen. Entsprechend der Instabilität des Vitamins variieren die Eigg. dieser Präparate je nach der Temp. u. den übrigen Darst.-Bedingungen. (Biochemical Journ.

25. 1001—10. 1931. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.) LESZYNSKI.

G. C. Supplee, Zaida M. Hanford, M. J. Dorcas und H. H. Beck, *Über bestrahlte Milch: Die Menge des Vitamin D und das Maß seiner Entstehung.* (Vgl. C. 1932. I. 1924.) Vff. führten Bestrahlungsverss. an Milch unter möglichst kontrollierbaren Bedingungen aus. Die Ergebnisse hinsichtlich der Bldg. von Vitamin D wurden durch Rattenverss. festgestellt. Es wurde so gefunden, daß bis zu einem gewissen Grade die antirachit. Wirksamkeit in direkter Beziehung zu der Menge der angewendeten Energie steht. Die Bldg. des Faktors in der Milch ist gleich zu Beginn der Bestrahlung am intensivsten, u. zwar unter den Vers.-Bedingungen (unter anderem bei einer Schichtdicke der Milch von $0,4 \pm 0,03$ mm) in den ersten Sek. Das Maximum an Vitamin D in bestrahlter Milch wurde bei einer Aufwendung von 2500 000 Erg pro cem gefunden. Nach den angestellten Berechnungen entspricht dies etwa 0,0025 mg Vitamin D pro l, oder etwa 12-mal so viel als in nichtbestrahlter Milch. Die Verwendung von Kohlenbogen u. Quarzquecksilberlampen ist in gleicher Weise möglich. Strahlenquellen mit der größten Energieproduktion in der Zeiteinheit waren am günstigsten. (Journ. biol. Chemistry 95. 687—97. März 1932. Bainbridge, New York, Dry Milk Comp.) SCHWAIBOLD.

H. M. Zimmerman und Ethel Burack, *Über Schädigungen des Nervensystems infolge Mangels an Vitamin-B-Komplex.* Es sollte untersucht werden, ob die anatom. Grundlagen für die klin. Erscheinungen bei B-Mangel beim Hunde ähnlich sind, wie sie in diesem Falle an anderen Tierarten festgestellt sind. Bei keinem der Vers.-Tiere wurden grobe (makroskop.) Veränderungen im zentralen oder peripheren Nervensystem gefunden. Mikroskop. wurde eine periphere Polyneuritis zahlreicher Nerven in verschiedener Stärke festgestellt, wobei die bilateralen Nerven in gleicher Weise angegriffen waren, was auch hinsichtlich der proximalen als auch der distalen Teile der Fall war. Diese u. andere derartige Erscheinungen, die eingehend beschrieben u. an zahlreichen Abbildungen von Schnitten erläutert werden, waren im allgemeinen in ihrem Ausmaß proportional der Dauer der klin. Symptome u. auch der Dauer des B-Mangels, die aber bei den verschiedenen Tieren etwas schwankte. Die Bedeutung des Auftretens ähnlicher Erscheinungen beim Hungertier mit Zufuhr von B-Komplex wird besprochen. (Arch. Pathology 13. 207—32. Febr. 1932. Yale Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Tom Douglas Spies und Thomas Tipton Walker, *Ein Vergleich der Wirkungen von Viosterol bei akuter experimenteller Vogel- und Rindertuberkulose.* (Vgl. C. 1931. II. 1020.) Die Verabreichung wiederholter großer Dosen von Viosterol an Meerschweinchen mit akuter Vogeltuberkulose verursachte wenig oder keine Verkalkung der Krankheitsherde oder des sonst gesunden Parenchyms gewisser Organe. Das Maß der Verkalkung ist hierbei sehr viel weniger ausgeprägt als bei der akuten Rindertuberkulose unter sonst gleichen Bedingungen. (Amer. Rev. Tuberculosis 24. 723—28. 1931. Boston, City Hosp.) SCHWAIBOLD.

John R. Ross, *Vitamin B in der Ernährung.* Übersichtsbericht. (Canadian Chem. Metallurgy 16. 55—57. März 1932. Toronto, Univ., Sub-Dep. Paediatrics.) SCHWAI.

O. Kauffmann-Cosla, O. Vasilco und S. Oerin, *Experimentelle Untersuchungen über die Kohlehydrattoleranz im Verlauf der allgemeinen Avitaminose und Avitaminose B.* In Verss. an Hunden wurde festgestellt, daß bei n. Ernährung 6—8 g Traubenzucker pro kg Körpergewicht per os täglich unbegrenzt lange ohne Stoffwechselstörungen u. ohne Änderung des Harnquotienten C/N (0,55—0,64) vertragen werden. Tiere mit vitaminfreier Fütterung oder mit B-Avitaminose allein zeigen bei gleicher Zuckereingabe sehr schwere Stoffwechselstörungen, Vergiftungserscheinungen u. a. Der Harnquotient C/N steigt plötzlich bis 1,5. Mit fortschreitender Avitaminose nimmt die Toleranz für Kohlehydrate ab u. kann sogar negative Werte annehmen. Es tritt dabei Vermehrung von Acetaldehyd u. Milchsäure im Harn ein. Unter dem Einfluß von Insulin gehen die Erscheinungen zurück. Es wird daher geschlossen, daß diese durch den Vitaminmangel verursachten Stoffwechselstörungen für den Kohlehydratumsatz spezif. sind. (Ztschr. physiol. Chem. 207. 113—24. 4/5. 1932. Bukarest, Med. Fakultät.) SCHWAIBOLD.

Barnett Sure und Margaret Elizabeth Smith, *Avitaminose. IV. Die Wirkung eines Mangels an Vitamin-B-Komplex auf den Fettstoffwechsel und den Glykogengehalt der Leber der Albinoratte.* (III. vgl. C. 1931. II. 3627.) Vers.- u. Kontrolltiere erhielten gleiche Mengen desselben Futters ohne bzw. mit Hefezusatz. Entsprechende Blutunterss. ergaben, daß durch B-Mangel an sich bei Ratten eine Lipämie entsteht, ge-

kennzeichnet durch eine Vermehrung der Fettsäuren, des Cholesterins u. des Lecithins, sowie eine Erhöhung der Jodzahl. Ferner wird eine starke Verminderung des Glykogengeh. der Leber verursacht. Die klin. Anwendung (Diagnose) dieser avitaminot. Lipämie wird besprochen. (Arch. internal Med. 49. 397—404. März 1932. Univ. Arkansas, Dep. Agricult. Chem.) SCHWAIBOLD.

Barnett Sure und Dorothy J. Walker, *Avitaminose. V. Die spezifische Wirkung von Vitamin-B-Mangel auf die Differenzierung der Leukocyten bei der Albinoratte.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1931. II. 2751.) Ein Mangel an Vitamin B brachte an sich eine Lymphopenie in einem Ausmaß von etwa 20% hervor mit einer entsprechenden polynucleären Leukocytosis. Keine Änderung trat auf hinsichtlich der Monocyten, Eosinophilen u. Basophilen. (Arch. internal Med. 49. 405—08. März 1932.) SCHWAIBOLD.

Sidney Bliss, *Die Eisenmangeltheorie bei Pellagra.* Hinweis, dahingehend, daß die Theorie des Vf. nach wie vor als Arbeitshypothese zu Recht besteht u. in Verss., die sich im Gang befinden, weitergehend gestützt zu werden scheint. (Science 75. 266. 4/3. 1932. Tulane, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Robert Gordon Sinclair, *Über den Stoffwechsel der Phosphorlipide. IV. Das Maß des Phosphorlipidstoffwechsels mit besonderer Berücksichtigung der Frage der Rolle der Phosphorlipide als Zwischenprodukte im Fettstoffwechsel.* (III. vgl. C. 1932. I. 94.) Vf. führt aus, daß der Übergang von Nahrungsfetten in Phosphorlipide rasch erfolgen muß, wenn letztere Zwischenprodd. im Fettstoffwechsel sind, langsam dagegen, wenn die Phosphorlipide aufbauende Zellbestandteile sind. Die Messung der Übergangsgeschwindigkeit der Futterfette in Phosphorlipide im Körper könnte diese Frage klären. In Verss. an Ratten war bei Zufuhr von Lebertran nach fettarmer Fütterung ein rasches Ansteigen der Jodzahl der Fettsäuren der Phosphorlipide festzustellen, ohne daß die Gesamtmenge der Lipide erhöht war. Der Übergang war in der Leber beträchtlich schneller als in den Skelettmuskeln. Auch bei anderen fetten Ölen wurden diese Beobachtungen gemacht. Sehr langsam war jedoch der Übergang bzw. die Steigerung der Jodzahl bei Cocosnußöl. Die Veränderung der Fettsäuren in den Phosphorlipiden war jedoch unabhängig von der Intensität des Fettstoffwechsels an sich. Diese u. einige andere Feststellungen legen nahe, daß die Phosphorlipide keine Zwischenprodd. im Fettstoffwechsel sind, sondern biogene Aufbaustoffe. (Journ. biol. Chemistry 95. 393—408. März 1932. Rochester, New York, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Oskar Ried, *Biologische Wirkung photechischer Substanzen. III. Mitt. Fernwirkung auf Tiere.* (II. vgl. C. 1931. II. 3110.) (Wien. med. Wchschr. 81. 1246—49. 1931. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

Oskar Ried, *Biologische Wirkung photechischer Substanzen. IV. Mitt. Kaliumsalzwirkung auf Tiere.* (III. vgl. vorst. Ref.) Fütterungsverss. an Ratten mit gewöhnlichem u. bestrahltem KCl. Es zeigte sich, daß die Verfütterung von bestrahltem KCl an Mäusemütter einen ungünstigen Einfluß auf die Entw. ihrer Nachkommenschaft hat. (Wien. med. Wchschr. 82. 470—73. 9/4. 1932. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

Georg Barkan, *Jodtherapie.* Übersichtsreferat. (Münch. med. Wchschr. 79. 621—25. 15/4. 1932. Dorpat, Univ.) FRANK.

F. Weyrauch und St. Litzner, *Untersuchungen über Bleiausscheidung durch die Nieren und ihre Beeinflussung durch bestimmte Kostformen und Arzneimittel beim Menschen. II. Mitt. Über sogenanntes normales Blei im Urin.* (I. vgl. C. 1931. II. 1447; vgl. auch C. 1931. II. 83. 1932. I. 2351.) Unter „n.“ Pb im Urin verstehen Vff. kleinste Pb-Mengen, wie sie vom Menschen, die beruflich nichts mit Pb zu tun haben, ausgeschieden werden. Sie betragen in der 24-std. Urinmenge 0,01—0,055 mg Pb in 1000 ccm Urin. Der Durchschnittswert beträgt im Gesamturin von 24 Stdn. 0,02 mg Pb in 1000 ccm. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 3. 15—22. 2/4. 1932. Halle, Univ.) FRANK.

Armando Novelli, *Pharmakodynamische Eigenschaften der organischen Funktionen.* Vorträge des Vf. Es werden die Zusammenhänge zwischen chem. Konstitution u. pharmakolog. Wrkg. ausführlich besprochen. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica 20. 568—83. 633—41. 1931.) WILLSTAEDT.

Luis N. Pizzorno, *Ergotina. Der pharmakodynamische Wert ihrer wichtigsten Bestandteile. Ihre physiologische und chemische Untersuchung. Ihre biologische Wertprüfung. Schlüsse.* Literatürübersicht. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica 20. 26—43. 1931.) WILLSTAEDT.

Oskar Eichler, *Einige Bemerkungen zur therapeutischen Breite von Narkoticis.* Die Angabe der therapeut. Breite bietet nur bei solchen Mitteln ein Kriterium der

Brauchbarkeit, bei denen, wie bei gasförmigen Narkotica die dargereicherte Konz. maßgebend ist (steuerbare Narkotica); bei Stoffen, die nach Gramm pro kg Gewicht dosiert werden, spielt die Resorption u. der Zustand des Kreislaufs eine Rolle, die sich als Streuung in den Kurven ausdrückt. Dies wird am Beispiel des *Avertins* gezeigt. (Schmerz, Narkose, Anaesthetik 4. 321—25. Febr./März 1932. Gießen, Pharmakolog. Inst.)

H. WOLFF.

S. Talmud, *Fehler, Gefahren und unvorhergesehene Komplikationen bei intravenöser Narkose*. Bericht über Literatur u. eigene Erfahrungen mit der intravenösen Narkose mit *Ä.*, *Hedonal*, *Avertin*, *Isopral*, *Pernocton*, *Somnifen*, *Numal*. (Schmerz, Narkose, Anaesthetik 4. 328—40. Febr./März 1932. Leningrad, 2. staatl. med. Hochschule, 1. chirurg. Klinik.)

H. WOLFF.

Friedrich Wolff, *Aufgabe und Leistung des Pernoctonschlafes in Gynäkologie und Geburtshilfe*. Mit dem *Pernocton*schlaf erzielte Vf. gute Erfolge. (Med. Welt 6. 633—35. 30/4. 1932. Hannover.)

FRANK.

Frankenstein, *Praktische Bemerkungen zur Basisnarkose bei Operationen und in der Geburtshilfe unter Berücksichtigung von Pernocton und Avertin*. Vf. gibt der *Pernocton*-Basisnarkose den Vorzug vor dem *Avertin*. (Schmerz, Narkose, Anaesthetik 4. 325—28. Febr./März 1932. Köln-Kalk, Evangel. Krankenh.)

H. WOLFF.

H. Weese, *Zur Pharmakologie des Prominal*. *Prominal*, eine C-C-Phenyläthyl-N-methylbarbitursäure, wirkt spezif. antiepilept. Das Präparat ist in W. schwer l., geruch- u. geschmacklos, dabei auffallend ungiftig. Es wird im Organismus quantitativ abgebaut, eine Gewöhnung konnte im Tiervers. nicht nachgewiesen werden. (Dtsch. med. Wchschr. 58. 696. 29/4. 1932. Elberfeld.)

FRANK.

Erich Blum, *Die Bekämpfung epileptischer Anfälle und ihrer Folgeerscheinungen mit Prominal*. *Prominal* erwies sich klin. bei individueller Dosierung dem *Luminal* bei Behandlung der Epilepsie überlegen. Dem Präparat fehlt auch in größeren Dosen die hypnot. Wrkg., eine Gewöhnung trat nicht ein. (Dtsch. med. Wchschr. 58. 696—98. 29/4. 1932. Gangelb. Aachen, Heil- u. Pflegeanstalt.)

FRANK.

Paul Rocco, *Über den Heilwert der Paulschen Vakzine „Cutivaccin Paul“ bei Rheumatismus, Neuralgie und Ischias*. „*Cutivaccin Paul*“ wurde mit Erfolg bei der Behandlung von chron. Gelenkkrankheiten, Neuralgien, Ischias u. a. verwendet. (Wien. med. Wchschr. 82. 483—85. 9/4. 1932. Alexandrien [Ägypten].)

FRANK.

H. Greuel, *Pneumitren als Schnupfenmittel*. *Pneumitren* (Herst. FR. ASCHE u. Co., Hamburg) enthält Kreosotal, Bals. peruv., Ichthyol, Campher, Ol. Menthae pip. u. Ol. anisi. Per os zugeführt, entwickelte das Präparat eine schnupfenkupierende Wrkg. (Münch. med. Wchschr. 79. 638. 15/4. 1932. München.)

FRANK.

W. Heckenbach, *Neosalvarsan bei Harninfektionen*. Vf. hält die Behandlung von Harninfektionen mit *Neosalvarsan* auch bei doppelseitiger Nierenerkrankung für nicht kontraindiziert. (Fortschr. Therapie 8. 234—37. 25/4. 1932. Berlin, St. Hedwig-Krankenh.)

FRANK.

Blima Dlugacz, *Zur Behandlung des Magen- und Darmgeschwürs, sowie anderer Magenaffektionen mittels Salvacid*. *Salvacid* (Herst. Fa. TRES A.-G., Budapest) enthält neben kleinen Mengen von Verbb. des Ca u. Na Gallenbestandteile. Das Präparat hatte günstigen Einfluß auf den Verlauf der Ulcuserkrankung. (Wien. med. Wchschr. 82. 482. 9/4. 1932. Krankenh. d. Wiener Kaufmannschaft.)

FRANK.

Hühnerfeld, *Photodyn (Hämatoporphyrin) in der Behandlung der Melancholie*. *Hämatoporphyrin*, im Handel unter dem Namen *Photodyn* (Herst. NORDMARK-WERKE, Hamburg), bewährte sich bei Behandlung von Melancholien u. leichteren endogen-depressiven Verstimmungen. (Med. Klinik 28. 624—25. 29/4. 1932. Telgte [Westf.], St. Rochushosp.)

FRANK.

John A. Lichty jr., William H. Havill und George H. Whipple, I. „*Nierenschwellen*“ für Hämoglobin bei Hunden. Die Depression der Schwelle auf Grund häufiger Hämoglobininjektionen und die Erholung während Ruhezeiten. Vff. prägen den Ausdruck „*Nierenschwelle* für Hämoglobin“ für die geringste intravenös verabreichte Hämoglobinmenge, die ein Auftreten von Hämoglobin (I) im Urin (spektroskop. nachgewiesen) verursacht. Der n. („Initial“-) Schwellenwert ist 155 mg I pro kg Körpergewicht. Wiederholte tägliche Injektionen drücken diesen Wert um 46%. Diese „*Depressionschwelle*“ bleibt bei Fortsetzung der Behandlung konstant. Ruhezeiten heben den Schwellenwert auf das n. Niveau. (Journ. exp. Med. 55. 603—15. 1/4. 1932. Rochester, N. Y. Univ.)

REUTER.

William H. Havill, John A. Lichty jr., Gordon B. Taylor und George H. Whipple, II. *Die Nierenschwelle für Hämoglobin bei Hunden, die durch Quecksilbervergiftung nicht beeinflusst wird.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Depressionsschwelle wird nicht durch geringe HgCl₂-Dosen beeinflusst. — Vff. finden, daß die Glomeruli verantwortlich für das Durchtreten des Hämoglobins vom Blutplasma in die Tubuli sind. (Journ. exp. Med. 55. 617—25. 1932.) REUTER.

William H. Havill, John A. Lichty jr. und George H. Whipple, III. *Die Erhöhung der Toleranz für Quecksilbervergiftung durch wiederholte Hämoglobininjektionen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Wiederholte Hämoglobininjektionen, die über dem „Nierenschwellenwert“ liegen, bewirken eine Pigmentablagerung im Nierentubulenepithel. — Nachdem dieses sich gebildet hat, überleben Hunde HgCl₂-Dosen bis zum Doppelten der minimalen letalen Dosis mit geringer Nierenschädigung. (Journ. exp. Med. 55. 627—35. 1932.) REUTER.

William V. Newman und George H. Whipple, IV. *Hämoglobininjektionen und Erhaltung des Pigments durch Niere, Leber und Galle. Der Einfluß der Diät und von Blutentnahmen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Das gebildete Pigment ist Fe-haltig. Ein ebenfalls Fe-haltiges Pigment bildet sich in Leber u. Galle. Beide verschwinden wieder, wenn kein Hämoglobin mehr verabreicht wird, schneller noch bei Anämie durch Blutentnahme. — Für Muskelhämoglobin ist die „Nierenschwelle“ sehr niedrig, wenn intravenös verabreicht. Im Gegensatz zum Bluthämoglobin führt es nicht zur Pigmentspeicherung. (Journ. exp. Med. 55. 637—52. 1932.) REUTER.

Robert P. Bogniard und George H. Whipple, V. *Der Eisengehalt von blutfreiem Gewebe und Viscera. Änderungen durch Diät, Anämie und Hämoglobininjektionen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) (Journ. exp. Med. 55. 653—65. 1932.) REUTER.

Erich Leschke, *Fortschritte in der Erkenntnis und Behandlung der wichtigsten Vergiftungen.* (Vgl. C. 1931. II. 3227.) Entstehung, Symptome u. Therapie der CO₂-u. HCN-Vergiftungen. (Münch. med. Wchschr. 79. 633. 15/4. 1932. Berlin.) FRANK.

A. Sartori, *Vergiftung einer fünfköpfigen Familie mit Arsenik enthaltendem Schwabenzpulver.* Bericht über die Unters. von Leichenteilen von nach dem Genuß von As enthaltendem Schwabenzpulver verstorbenen Kindern. (Chem.-Ztg. 56. 316. 20/4. 1932. Breslau, Chem. Unters.-Anst.) FRANK.

Rogelio E. Carratalá und Adalcira Agostini de Muñoz, *Behandlung der Strychninvergiftung mit Urethan.* Subcutan und besonders intravenös zugeführt, erweist sich Urethan als ausgezeichnetes Gegenmittel gegen Strychninvergiftung. Die Schutzwrkg. gegen Strychnin besteht sowohl, wenn das Urethan erst nach Eintritt der Vergiftungserscheinungen gegeben wird, als auch, wenn es im voraus gegeben wird. (Semana médica 39. 319—22. 28/1. 1932.) WILLSTAEDT.

Karl Hellmuth und Richard Grün, *Ein weiterer Fall von Polyneuritis nach subakuter Vergiftung mit ApioI.* Zu Abortivzwecken verwendetes ApioI verursachte bei einer 24-jährigen Patientin eine langdauernde schwere Polyneuritis. Die Giftwrkgg. des ApioIs sind höchstwahrscheinlich auf eine Beimengung von Triorthokresolphosphorsäureester zurückzuführen. Es wird die Forderung aufgestellt, den Verkauf von ApioIpräparaten zu verbieten oder diese mindestens unter Rezeptzwang zu stellen. (Dtsh. med. Wchschr. 58. 695—96. 29/4. 1932. Würzburg, Mediz. Klinik.) FRANK.

Anton Kenner, *Tonikum „Roche“ bei Lungentuberkulose.* Der Hauptwert des Tonikum „Roche“ bei Lungentuberkulose liegt in seiner Eig. als Stoffwechsellstimulans. (Wien. med. Wchschr. 82. 568. 30/4. 1932. Wien, Städt. Krankenh.) FRANK.

Valéry Cochard, *Le pH urinaire chez l'enfant normal.* Paris: Edit. Véga 1932. (68 S.) 8°. Br.: 15 fr.

Paul Ducas, *Traitement du diabète infantile par l'insuline.* Paris: Edit. Véga 1932. (116 S.) 8°. Br.: 20 fr.

Martin Hirschberg und Ernst Sostheim, *Zur Kinetik der Gallenblase und ihre Beeinflussung durch Karlsbader Wässer und Cholagoga.* Berlin: Schoetz 1932. (14 S.) gr. 8°. nn. M. 1.20

S. Lepsky, *Ultraviolettblbehandlung der Ischias.* Leipzig: J. A. Barth 1932. (36 S.) 8°. nn M. 1.60.

Gustav Pohl, *Erdstrahlen als Krankheitserreger.* Forschgn. auf Neuland. Diessen: Huber 1932. (218 S.) gr. 8°. M. 6.50; Lw. M. 8.—

H. Gideon Wells, *Die chemischen Anschauungen über Immunitätsvorgänge.* 2., durchges. u. erw. Aufl. Deutsch von R. Wigand. Jena: Fischer 1932. (XVI, 314 S.) gr. 8°. M. 11.50; Lw. M. 13.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

Zdenek F. Klan, *Einfluß von Vegetationszeit und Entwicklung der Pflanze auf den Alkaloidgehalt von Hyoscyamus niger L.* (Vgl. C. 1932. I. 2865.) Die Gesamtmenge der Alkaloide u. die Zus. des Alkaloidgemisches in den einzelnen Teilen von *Hyoscyamus niger* wurde zu verschiedenen Zeiten der Vegetation u. bei verschiedener Entw. der Pflanze untersucht. Einzelheiten im Original. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1163—75. 1931. Prag.) HERTER.

H. Stanley Redgrove, *Die botanischen Quellen und Komponenten von Capsicum.* (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 47—48. 16/1. 1932.) SCHÖNFELD.

Lakowitz, *Matricaria discoidea, die strahlenlose Kamille.* Vorschlag, die strahlenlose Kamille in das D. A.-B. aufzunehmen. (Apoth.-Ztg. 47. 233—34. 24/2. 1932.) SCHÖ.

Paul Runge, *Folia oder Herba Belladonnae?* Unterss. beweisen, daß das Sammeln der ganzen Pflanze auch nach Beendigung der Blütezeit wegen des höheren Alkaloidgeh. zu empfehlen ist. (Apoth.-Ztg. 47. 317. 12/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

T. Munesada und S. Kawakami, *Über die pharmakognostische Untersuchung der Wurzeln von Euchresta japonica Benth. und anderer Leguminosen.* (Vgl. C. 1932. I. 1927.) Beschreibung der Wurzeln von *Euchresta japonica Benth.*, *Indigofera pseudotinctoria Matsum.* u. *Lespedeza bicolor var. japonica.* (Journ. pharmac. Soc. Japan 52. 35—36. März 1932.) LINDENBAUM.

Pedro J. Preioni und F. Pablo Rey, *Guarana.* Vorkommen, mkr. Aussehen, Wertprüfung, chem. Zus., Dosierung, Anwendung u. Geschichte werden kurz besprochen. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 20. 584—88. 1931.) WILLST.

Naotii Fujita und Hisaaki Shimizu, *Über die Anatomie der Drogen „Sandzikon“.* (Journ. pharmac. Soc. Japan 52. 31—33. März 1932.) LINDENBAUM.

George E. Éwe, *Einfluß des Alkaloidreinigungsverfahrens auf die Alkaloidprobe in Drogen.* Bei der Prüfung gewisser Alkaloiddrogen ist häufig der ursprüngliche Extrakt im nicht mischbaren Lösungsm. so hell, daß er frei von Stoffen zu sein scheint, welche die Titration der Alkaloide stören könnten. Dies kann zur Umgehung der sog. „kompletten“ Alkaloidreinigung nach U. S. P. X. verleiten. Es wird nun gezeigt, daß ein solches Vorgehen ungenaue Resultate infolge eines Geh. an titrierbaren Ca-, Mg- u. NH_4 -Verb. im Alkaloidrückstand ergibt. Verwendet man NaHCO_3 statt NH_3 bei Herst. der Chlf.-Extrakte, so ist zwar die Alkalität der Extrakte geringer, aber die Alkaloide werden dann nur unvollständig aus dem Pflanzengewebe ausgezogen. Die U. S. P.-Methode zur Alkaloidreinigung beseitigt die störenden Stoffe, aber auch so gereinigte Alkaloide können mitunter Spuren von Ca u. Mg zurückhalten. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 108—11. Febr. 1932. Boston, Mass. Res. Lab. TAILBY-NASON Co.) SCHÖNF.

C. A. Rojahn, H. Filß und E. Wirth, *Chemische und biologische Untersuchung von „Pflanzenrohrsäften“.* Es wurden die Konstanten (D., Acidität, N-Geh., Glucose-u. Invertzuckergeh. usw.) einer großen Reihe von selbst hergestellten Pflanzensäften bestimmt. (Apoth.-Ztg. 47. 463—67. 16/4. 1932.) SCHÖNFELD.

Eric Knott, *Löslichkeit von Jod in Essigester.* Bei 10—12° löst Essigester 12,39 Gewichts-% Jod; bei 8° beträgt die Löslichkeit 11,1%, bei 30° 16,15%. Die Lsg. ist haltbar. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 84—85. 30/1. 1932.) SCHÖNFELD.

George R. Milne und Robert M. Todd, *Bereitung von Borsäureglycerin unter vermindertem Druck.* Bei 12 mm Hg kann Borsäureglycerin bei niedrigerer Temp. u. mit erheblicher Zeitersparnis dargestellt werden, wenn man durch einen geringen Überschuß von Glycerin das Festwerden des gebildeten Esters verhindert. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 186. 5/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

M. Goursat, *Physikochemische Untersuchung der Lösungen von Natriumglycerinophosphat und Natriumkakodylat bei Gegenwart von Strychninsulfat. Anwendungen auf injizierbare Lösungen.* Eine Lsg. von 5% Na-Kakodylat u. 10% Na-Glycerinophosphat hat ein $\text{pH} = 8,2$. Bei Zusatz von 0,1% Strychninsulfat fallen deshalb 60% des Strychnins aus. Beständige Lsgg. erhält man, wenn man die Lsg. der Na-Salze mit HCl auf $\text{pH} = 6,6$ einstellt (Umschlag von Bromthymolblau in grünlichgelb). Die Pufferwrkg. der Salze wurde untersucht. Tabellen u. Kurven bei Zusatz von HCl, H_2PO_4 , Eg., Citronensäure im Original. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 14. 432—43. 1931. Paris, Fac. de Pharm.) HERTER.

L. Lematte, G. Bionot und E. Kahane, *Über injizierbare Lösungen von Acetylcholinchlorid. Wässrige und wasserfreie Lösungen.* Das Chlorid des Acetylcholins

wird in wss. Lsg. leicht u. weitgehend hydrolysiert, das gebildete Cholinchlorid besitzt nur in geringem Grade die therapeut. Wrkg. des Acetylderiv. (vgl. C. 1931. I. 1941. II. 603). Weder durch Einstellung auf ein bestimmtes pH, noch auf irgendeinem anderen Wege gelang es, diese Hydrolyse zu verhindern. In fetten Ölen ist das Acetylcholinchlorid unl. Von organ. Mitteln zeigen Verb., die eine freie OH-Gruppe enthalten, also Alkohole, Säuren, Phenole usw. Lösungsvermögen. Die Alkoholyse des Acetylcholinchlorids ist in den OH-haltigen Lösungsm. in der Kälte äußerst gering; in der Wärme (100°) zeigt sich eine Änderung der Substanz durch Alkoholyse erst nach etwa 10 Stdn. Die Lsgg. von Acetylcholinchlorid in organ. Mitteln lassen sich demnach sterilisieren u. durch längere Zeit ohne Aktivitätsverlust konservieren. Eine Lsg. des Prod. in Äthoxyäthanol ist sehr stabil, die Injektionen aber sehr schmerzhaft. In Acetylglykolchlorhydrin ist die Verb. nur in der Wärme gut l. Die Injektion des Acetylcholinchlorids in Monoacetylglykol, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ruft zwar sehr empfindlichen, aber rasch vorübergehenden Schmerz hervor; analog verhält sich ein äquimolares Gemisch von Mono- u. Diacetin. Diese Mittel lassen sich zur Herst. stabiler, injizierbarer Lsgg. von Acetylcholinchlorid verwenden. Ähnlich wie Glykolmonoacetat verhält sich das Monoformiat u. Monopropionat; in alten Lsgg. ließ sich weder Propionylcholin noch Formylcholin nachweisen. Umsetzung findet auch in Lsgg. von Glykolmonoacetat statt, das Prod. ist aber stark tox. Auch Milchsäureäthylester liefert physiolog. u. chem. befriedigende Lsgg. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 15. 49—60. 16/1. 1932.) SCHÖNFELD.

C. Peirier, *Intravenöse Injektionen von Natriumchaulmoograt*. Ein injizierbares Chaulmoogra-Präparat kann man in Anlehnung an PICON (C. 1931. I. 3143) durch teilweise Neutralisation der Chaulmoogratfettsäuren herstellen. Zur Erzielung einer klaren, haltbaren Lsg. ist Zusatz von Antipyrin u. Zucker nötig. — 28 g der Fettsäuren löst man in 30 ccm — zur vollen Neutralisation wären 40 ccm nötig — 10%ig. alkoh. NaOH u. trocknet nach Verjagen des A. Löst man 10 g dieser Seife in einer Lsg. von 25 g Antipyrin u. 47 g Zucker in 750 ccm W. u. füllt zum Liter auf, so erhält man eine klare Lsg. vom pH = 7,8, die nur schwach hämolyt. wirkt u. von Kaninchen gut vertragen wird. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 14. 426—32. 16/11. 1931.) HERTER.

Robert P. Walton, *Sterilisation und Standardisierung von Papainpräparaten, die chirurgischen Zwecken dienen sollen*. (Journ. Lab. clin. Med. 17. 459—65. Febr. 1932. New Orleans, Tulane Med. School of Med. Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

Hanns Stolzenberg, *Arsenellen, ein neuartiges Arsenpräparat*. Erfahrungen mit Arsenellen (ZYMA, Erlangen) = Tabletten mit 0,001 g As_2O_3 in Hefextrakt u. Nährhefe bei Acne vulgaris, Psoriasis, Furunkulose u. anderen Hautkrankheiten. (Med. Welt 6. 271. 20/2. 1932.) HARMS.

C. A. Rojahn und W. Merkelbach, *Rheusolex*. Die Rheumasalbe Rheusolex enthält 30% Sapo kalin., 12,5% Adeps lanae, 20% Quellsalze, 7,5% Methylsalicylat u. 30% H_2O . (Apoth.-Ztg. 47. 96—97. 23/1. 1932.) SCHÖNFELD.

E. Pichler, *Praktische Erfahrungen mit Meluwit*. Meluwit (Herst. CHEMOSAN-UNION u. PETZOLD A.-G.) ist eine bestrahlte Fette enthaltende Salbe. Das Präparat wurde mit Erfolg bei sezernierenden und entzündlichen Wunden verwendet. (Wien. med. Wchschr. 82. 568—69. 30/4. 1932. Wien, St. Josefskrankenhaus.) FRANK.

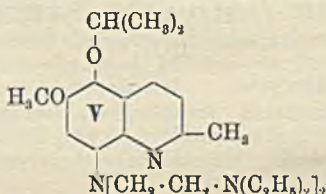
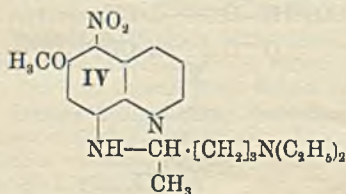
Kurt Sagatz, *Über Höllensteinsalben und die Bildung der Farbe bei Unguentum nigrum*. Durch Verreiben von AgNO_3 mit Vaseline flav. oder Unguentum molle allein wird nur eine ganz schwache Red. des Ag-Salzes hervorgerufen. Dagegen wird eine gleichstarke Höllensteinsalbe durch Zusatz von Perubalsam in kurzer Zeit schwarz. (Pharmaz. Ztg. 76. 1455—56. 30/12. 1931.) SCHÖNFELD.

E. V. Christensen, *Guttarol DAK und Nebulol DAK*. (Vgl. C. 1932. I. 1688.) Ausarbeitung von Vorschriften für Ersatzpräparate. (Arch. Pharmac. og Chem. 39. 73—75. 1/3. 1932. Kontroll-Lab. d. Apothekerverein. Dänemarks.) E. MAYER.

W. Peyer und H. Iffinger, *Über Badepräparate*. X. (IX. vgl. C. 1932. I. 262.) Beschreibung u. Zus. von CO_2 -Bädern, O-Bädern, Fichtennadelpräparaten, Jodbädern, kosmet. Bädern u. anderen Badesätzen. (Apoth.-Ztg. 47. 409—12. 2/4. 1932. Halle a. d. S.) P. H. SCHULTZ.

Dr. R. und Dr. O. Weil Fabrik chem.-pharm. Präparate, Frankfurt a. M., Herstellung von leicht löslichen Verbindungen der Sulfoalicylsäure mit Silber- bzw. Goldeisweiß, dad. gek., daß man Ag- oder Au-Eisweiß in schwach alkal. Lsg. mit Sulfo-

eine NH_2 -Gruppe eine prim. oder sek. ist, umsetzt u. daß man nötigenfalls in 5- u./oder 6-Stellung befindliche Substituenten in Alkoxygruppen überführt bzw. in die freie 5- u./oder 6-Stellung nachträglich, wie unter 4, Alkoxygruppen einführt, — 6. daß man für die Chinolinsynthese geeignete, an einer ihrer NH_2 -Gruppen durch bas. Reste substituierte o-Diamine den bekannten Chinolinsynthesen unterwirft u. nötigenfalls die dabei erhältlichen bas. substituierten 8-Aminochinoline in der unter 3 u. 4 angegebenen Weise in die an ihrer NH_2 -Gruppe durch bas. Reste substituierten I umwandelt. — Man erhält z. B. aus *5,6-Dimethoxy-8-aminochinolin* (II), F. 148°, u. der Verb. $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Ggw. von W. (10 Stdn. Kochen) eine Verb. vom Kp.₂ 205°, das Hydrochlorid ist hygroskop., — aus II u. α -Diäthylamino- δ -brom-pentanthydrobromid eine Verb. mit der 8-Kette: $-\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Öl, Kp.₂ 203°; das gleiche Prod. entsteht auch bei 8-std. Erhitzen von II mit α -Diäthylamino-1-methyl-1-oxybutan-*p*-toluolsulfonsäureesterhydrochlorid u. Na-Acetat, — aus II u. α -(Diäthylaminoäthylamino)- β -methyl- γ -chlorbutanhydrochlorid die Verb. mit der 8-Kette $-\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$, Öl, Kp.₁ 218 bis 220°, — aus II u. 1-Diäthylamino-2-methylbutyl-3,4-oxyl die Verb. mit der 8-Kette $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Öl, Kp._{0,5} 195°, — aus II u. β -Diäthylamino- β' -chlordiäthyläther die Verb. mit der 8-Kette $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Öl, Kp._{0,5} 225—227°, — aus II u. β -Diäthylamino- β' -chlordiäthylthioätherhydrochlorid die Verb. mit der 8-Kette: $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Öl, Kp._{0,5} 225—235°, leicht oxydierbar, — aus II u. 1-Dimethylamino-2-cyclohexylbromidhydrobromid eine Verb. mit der 8-Kette (Formel nebenst.), Kp.₁ 205—210°, — aus II u. *N*- ω -Chloräthylpiperidin eine Verb. vom Kp._{0,5} 205°. — Aus 5-Methoxy-6-äthoxy-8-aminochinolin (F. 119°) u. $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{HBr}$ (III) entsteht eine Verb. vom Kp._{1,5} 200°. — Aus II u. Allylbromid (3—4 Stdn. im Rohr, 130—140°) erhält man die 8-Allylaminoverb., Kp.₁ 160—165°. Diese liefert, in HBr (D. = 1,7) gel. nach mehrtägigem Stehen eine Bromverb., welche sich mit Diäthylamin, in Bzl.



gel. zur 8-Diäthylaminopropylaminoverb. umsetzen läßt, Kp.₂ 198°. — Zur Verb. IV gelangt man auf folgende Weise:

Man erhitzt 5,8-Dinitro-6-methoxychinolin (F. 224°) 6 Stdn. mit $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VI) auf 140—150°, bläst dann mit Dampf überschüssiges Diamin ab u. kocht den Rückstand 4 Stdn. am Rückfluß mit konz. HCl. Die Base hat Kp.₁ 250—255°. — Man kann auch 5-Nitro-6-methoxy-8-aminochinolin, F. 196°, mit der Base III 8 Stdn. auf 130—140° erhitzen oder 5-Nitro-6-methoxy-8-bromochinolin, F. 193—194°, mit VI 5 Stdn. auf 170—190° erhitzen. Ferner kann man die NO_2 -freie Verb. IV mit HNO_3 u. H_2SO_4 bei höchstens 60° nitrieren. — IV liefert mit Fe u. Eg. die entsprechende 5-Aminoverb., Kp.₂ 220—222°, Acetylverb., Kp.₂ 245—250°. Die Aminoverb. kann auch durch Kuppeln von diazotiertem Anilin mit α -Diäthylamino- δ -(6-methoxy-8-chinolylamino)-pentan in Ggw. von Na-Acetat u. Red. des entstandenen Farbstoffes (F. des Hydrochlorids 113°) mit H_2S in NH_3 erhalten werden. — Die Umwandlung der 5-Aminoverb. in die 5-Methoxyverb. erfolgt durch Diazotieren, Verkochen u. Methylieren der 5-Oxyverb. mit Dimethylsulfat. Das Prod. hat Kp._{1,5} 201°. — Läßt man auf 1-Isopropoxy-2-methoxy-4-bis-(diäthylaminoäthyl)-amino-5-aminobenzol (Kp.₁ 198—200°) in HCl Paraldehyd bei 90—95° einwirken, so entsteht V, Kp.₁ 225—230°. — Aus II läßt sich mit Äthylenoxyd (8 Stdn., 150°) die 8- β -Oxyäthylaminoverb. herstellen, Kp.₁ 185—190°, die mit Thionylchlorid u. anschließend mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ behandelt die 8-Diäthylaminoäthylaminoverb. liefert, Kp.₃ 195 bis 197°. — Aus 4,5-Dinitroveratrol u. Diäthylaminoäthylaminoäthan (8 Stdn., 130 bis 140°) erhält man neben Nitroso-(diäthylaminoäthyl)-aminoäthan (Kp._{1,5} 84—86°) eine Verb. vom Kp._{1,5} 190°, die sich mit SnCl_2 u. HCl oder Fe u. verd. CH_3COOH zu einer

Aminoverb. vom $Kp_{0.5}$ 164—165° reduzieren läßt. Diese gibt mit Glycerin, Nitrobenzol u. H_2SO_4 eine *5,6-Dimethoxychinolinverb.*, welche in 8-Stellung die Kette $C_2H_5 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ trägt, Kp_{-3} 200—205°. — Die Verb. weisen ein besonders günstiges Verhältnis zwischen *therapeut.* u. *tox.* Wrkg. auf. (D. R. P. 536 447 Kl. 12p vom 13/3. 1930, ausg. 23/10. 1931.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G. (Erfinder: Max Dohrn und Albrecht Thiele), Berlin, *Darstellung von dihalogensubstituierten 2-Arylchinolin-4-carbonsäuren*, dad. gek., daß man halogensubstituierte Arylmethylketone auf halogensubstituiertes Isatin einwirken läßt. — Man erhält z. B. aus *5-Jodisatin* (I), KOH u. *p-Jodacetophenon* (II) die *6-Jod-2-[4'-jodphenyl]-chinolin-4-carbonsäure*, F. über 280°, J-Geh. 51 $\frac{1}{2}$ %, — aus I u. *p-Bromacetophenon* die entsprechende *2-[4'-Bromphenyl]-6-jodchinolin-4-carbonsäure*, F. 275—276°, aus I u. *Methyl-p-bromaphthylketon* die *2-[4'-Brommaphthyl]-6-jodchinolin-4-carbonsäure*, F. 276—278°, — aus II u. *5-Bromisatin* die *6-Brom-2-[4'-jodphenyl]-chinolin-4-carbonsäure*, F. 286—288°. — Die Verb. sind ungiftig u. als Röntgenkontrastmittel verwendbar. (D. R. P. 505 160 Kl. 12p vom 2/4. 1926, ausg. 30/4. 1932.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Werner Schmidt, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von Monoacyldiaminoacridinen bzw. deren Salzen*, dad. gek., daß man einsäurige mineralische Salze von Diaminoacridinen mit Säureanhydriden acyliert. — Z. B. erwärmt man vorsichtig ein Gemisch von 25 Teilen *3,6-Diaminoacridin-HCl*, 100 Teilen Eg. u. 25 Teilen Eg.-Anhydrid, verd. nach der Rk. mit 200 Teilen Eg., erwärmt auf 130° u. läßt erkalten. Das *Prod.*, Krystalle aus CH_3OH , ist ll. in W., wl. in k. CH_3OH , A., unl. in Ä., Bzl., Lg., die Diazoverb. ist gelbrot, kuppelt mit R-Salz rot. — Aus *3,6-Diaminoacridin* (21 Teile), *Phthalsäureanhydrid* (17 Teile), H_2SO_4 (5 Teile) u. Eg. (200 Teile) in der Siedehitze (10 Min.) erhält man eine *Verb.* in roten Krystallen, fast unl. in W., A., Ä., ll. in 50 $\frac{1}{2}$ ig. CH_2COOH mit gelber Farbe. — Setzt man 20 Teile *2-Äthoxy-6,9-diaminoacridin-HCl* u. 200 Teile sd. Eg. mit 30 Teilen Eg.-Anhydrid um, so erhält man ein gelbes krystallin. *Prod.* — Die Verb. sind bactericid wirksam. (D. R. P. 546 661 Kl. 12p vom 26/10. 1930, ausg. 16/3. 1932.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Schranz und Hans-Paul Müller, Wuppertal-Elberfeld), *Herstellung haltbarer Lösungen, welche Salze des 3,6-Diaminoacridins oder des 3,6-Diamino-10-alkylacridiniums oder Doppelverbindungen solcher Salze enthalten*, dad. gek., daß man den betreffenden Stoffen oder ihren Lsgg. reduzierende Stoffe als solche oder in Mischung miteinander zusetzt. Die Beispiele betreffen den Zusatz von $NaHSO_3$, Hydrosulfit, Acetonbisulfit u. Phenylhydrazinacetat. Die *therapeut.* Verwendungsfähigkeit der *Prodd.* wird durch die Zusätze nicht beeinflusst. (D. R. P. 548 835 Kl. 30 h vom 1/10. 1929, ausg. 20/4. 1932.) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Oskar Dressel, Anton Ossenberg, Köln-Mülheim, und Ernst Tietze, Köln a. Rh.), *Darstellung von heterocyclische Reste enthaltenden Harnstoffen und Thioharnstoffen der aromatischen Reihe*. — Hierzu vgl. E. P. 330 583; C. 1930. II. 1734. — Nachzutragen ist folgendes: Aus *6-Amino-4-chinazolyl-1-naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure* u. *6-Nitro-4-chlorchinazolin* (I) erhält man ein aussalzbares *Prod.*, das nach Red. mit Fe u. HCl durch $COCl_2$ in den Harnstoff übergeführt wird. — *Anilin-3,5-disulfonsäure* wird in Ggw. von N-Acetat mit I kondensiert u. das *Prod.* nach Umsetzung mit *m-Nitrobenzoylchlorid* in den Harnstoff umgewandelt. — Als Komponente ist auch *6-Nitro-2-chlorbenzothiazol* brauchbar. (D. R. P. 546 143 Kl. 12p vom 6/12. 1928, ausg. 30/3. 1932.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Darstellung einer Eisenverbindung des Phäophorbids B*, dad. gek., 1. daß man das *Phäophorbid B* (I) mit Fe-Salzen in Ggw. eines Lösungsm., zweckmäßig im Strom eines inerten Gases, umsetzt, — 2. daß man die nach Anspruch 1 erhaltene Fe-Verb. von I aus organ. Säuren, zweckmäßig *Propionsäure* (II) unter Zusatz von HCl umkrystallisiert, gegebenenfalls unter Ausschluß von O_2 . — Man trägt in eine in CO_2 -Atmosphäre aus 1 g Fe, 60 cem Eg. u. 1 g NaCl hergestellte Fe-Lsg. 1 g I ein, erhitzt am W.-Bad 10 Min., saugt den Nd. nach Erkalten ab, wäscht mit 50 $\frac{1}{2}$ ig. CH_3CO_2H , dann mit W. u. krystallisiert aus 100 cem II u. 50 cem 20 $\frac{1}{2}$ ig. HCl um. Das *Prod.*, Zus. $C_{25}H_{23}N_3O_8FeCl$, grüne Nadeln, ist z. B. zur Bekämpfung bössartiger Geschwülste verwendbar. (D. R. P. 549 057 Kl. 12p vom 18/11. 1930,

ausg. 22/4. 1932. E. P. 368 673 vom 23/10. 1931, Auszug veröff. 31/3. 1932. D. Prior. 17/11. 1930.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Lieb**, Graz), *Darstellung von Cholesterylverbindungen*, dad. gek., daß man Cholesterylhalogenide mit arom. Aminen oder deren Derivv. unter Erhitzen, ohne Anwendung von Druck, zur Rk. bringt. — Z. B. wird *Cholesterylchlorid* (I) mit *Anilin* 45 Min. am Steigrohr erhitzt, die M. mit 96^o/₁₀ig. A. anilinfrei gewaschen u. das Prod. aus A.-Bzl. umkrystallisiert, F. 189^o, swl. in A., Aceton, PAec., Ä., ll. in Bzl., Eg., gibt mit Eg.-Anhydrid das *Cholesterylacetanilid*, F. 187^o. — Aus I u. *Methylanilin* erhält man ein Prod. vom F. 141,5^o, — aus *o-Toluidin* eine Verb. vom F. 147^o, — aus *p-Toluidin* eine Verb. vom F. 171^o, — aus *Xylidin* eine Verb. vom F. 153^o, — aus *p-Phenetidin* eine Verb. vom F. 140^o, — aus *1-Naphthylamin* eine Verb. vom F. 203^o, — aus *2-Naphthylamin* eine Verb. vom F. 201^o, — aus *p-Aminodimethylanilin* eine Verb. vom F. 154^o. — Die Prodd. sind therapeut. oder als Zwischenprodd. verwendbar. (D. R. P. 548 817 Kl. 12o vom 28/3. 1930, ausg. 20/4. 1932.)

ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Sterinen insbesondere Ergosterin aus Hefe und anderen Pilzen*, dad. gek., daß man die betreffenden Pilze unter Druck mit wss. Lsgg. alkal. wirkender Stoffe erhitzt u. aus der so gewonnenen Rk.-M. die Sterine abtrennt. — Hierzu vgl. E. P. 292 133; C. 1929. I. 586. Nachzutragen ist, daß man aus 10 kg *Preßhefe* 34—45 g *Ergosterin* (F. 148—152^o) erhält. — Auch *Steinpilze* sind als Ausgangsstoff brauchbar. (D. R. P. 549 110 Kl. 12o vom 17/6. 1927, ausg. 23/4. 1932.)

ALTPETER.

Hans P. Kaufmann, Jena, *Darstellung von Silber, Tannin bzw. dessen Acylderivate und Eiweißstoffe enthaltenden Produkten in fester Form oder in Lösung*, dad. gek., daß man entweder *Tannin* (I) bzw. dessen Acylderivv. mit Eiweißstoffen u. Ag₂O oder AgNO₃ oder I bzw. dessen Acylderivv. mit fertigen Ag-Eiweißverb. in Ggw. von *HCONH₂* (II) als Lösungsm. umsetzt u. gegebenenfalls aus den erhaltenen Lsgg. die Rk.-Prodd. mit Hilfe von W. oder organ. Lösungsmm., wie Aceton oder A. ausfällt. — Man versetzt z. B. eine Verb. aus *Pepton* u. I in II mit AgNO₃, erwärmt kurz u. fällt mit Aceton, wobei ein in W. unl., in Na₂CO₃-Lsg. l. Pulver erhalten wird. — *Argentum proteinicum* wird in II mit *Diacetyltannin* umgesetzt; auch *Triacetyl-* oder *Benzoyltannin* lassen sich verwenden. — Die Prodd. können in Lsg. oder als Salben therapeut. verwendet werden. (D. R. P. 549 726 Kl. 12p vom 10/5. 1930, ausg. 30/4. 1932.)

ALTPETER.

Hans P. Kaufmann, Jena, *Herstellung von kolloidalen Silbereiweißpräparaten in Lsg. oder fester Form*, dad. gek., daß man entweder fertige Ag-Eiweißverb. in *HCONH₂* (I) löst oder auf eine Lsg. von Eiweißstoffen in I Ag₂O oder Ag-Salze zur Einw. bringt u. die Abscheidung gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Lösungsmm. bewirkt. — Man setzt z. B. eine Lsg. von *Pepton* in I mit AgNO₃ oder anderen Salzen am W.-Bad um. Auch *Albumose* läßt sich verwenden. Die erhaltenen Lsgg. lassen sich mit Aceton oder A. fällen. Die Prodd. sind in W. l., die Löslichkeit wird durch Zugabe geringer Mengen von Alkali vor der Fällung mit Aceton erhöht. (D. R. P. 549 727 Kl. 12p vom 10/5. 1930, ausg. 30/4. 1932.)

ALTPETER.

Johann A. Wülfing, Berlin, *Herstellung eines nicht hygroskopischen Gemisches von Albumosen und Peptonen aus Keratinen*, welche mit hydrolysierten wirkenden Massen in eine wss. Lsg. übergeführt, neutralisiert, dialysiert u. zur Trockne verdampft sind, dad. gek., daß man den Trockenrückstand mit CH₃OH oder A. oder einem anderen ähnlichen indifferenten Lösungsm. auskocht. — Z. B. werden entfettete *Haare* mit 60^o/₁₀ig. H₂SO₄ bei 60^o bis zur Lsg. hydrolysiert; die mit W. verd. Lsg. wird filtriert, mit NaOH neutralisiert, dann unmittelbar dialysiert u. das Dialysat im Vakuum getrocknet, worauf man mit A. u. dgl. extrahiert. Das Prod. ist luftbeständig. — Ebenso lassen sich *Hornspäne* verarbeiten. (D. R. P. 549 728 Kl. 12p vom 27/8. 1930, ausg. 30/4. 1932.)

ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Herstellung eines die zentralen Tätigkeiten fördernden und regulierenden Reizstoffes*. Frisches, enthäutetes *Rinderhirn* wird mit Quarzsand verrieben, die M. mit W. extrahiert, geschleudert, die Fl. in A. gegossen u. der abgegossene u. mit A. gewaschene Nd. bei 37^o getrocknet. Durch Verreiben mit W. u. nochmaliges Fällen mit A. läßt sich das Prod. anreichern. Einen gleichen Stoff erhält man auch aus *Rückenmark* oder *Nervensubstanz*. (Schwz. P. 151 075 vom 11/4. 1930, ausg. 16/2. 1932. D. Prior. 7/6. 1929.)

ALTPETER.

G. Analyse. Laboratorium.

Rogelio Babuglia, *Das Viscosimeter von Dalwitz Wegner*. Beschreibung des App. (2 Abb. im Original) u. Erläuterung seiner Handhabung. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 20. 613—19. 1931.) WILLSTAEDT.

—, *Siliciumcarbid für Destillierkolonnen*. SiC wird als Füllmaterial für Dest.-Kolonnen empfohlen. Die Zerkleinerung soll mit dem Hammer, nicht durch eine Mühle erfolgen. (Laboratory 5. Nr. 2. 26. 1932.) R. K. MÜLLER.

Sven Odén, *Sedimentationsanalyse und ihre Anwendung auf chemische, agrikulturchemische und technische Probleme*. Vortrag über Anwendung u. Ausführung der Sedimentationsanalyse. (Svensk Kem. Tidskr. 44. 2—15, 35—43, 65—79. März 1932.) WILLSTAEDT.

C. A. Lindbergh, *Verfahren zum Auswaschen suspendierter Teilchen*. Es wird eine Vorr. an Hand einer Skizze beschrieben, mit der das Dispersionsmittel einer Suspension durch Zentrifugieren ersetzt u. die suspendierten Teilchen ausgewaschen werden. Während des Zentrifugierens tritt die Ersatzfl. am äußeren u. engen Ende eines kon. Behälters ein, während die verdrängte Fl. am inneren u. weiteren Ende austritt. Die Abmessungen des Behälters sind so gewählt, daß die Durchflußgeschwindigkeit im engen Teil so rasch ist, um ein Absetzen u. Ausflocken der Teilchen zu ermöglichen, während sie am erweiterten Ende zu langsam ist, um die Teilchen mit der verdrängten Fl. mitzuführen. Die Teilchen bleiben somit in der Mitte des Behälters in Suspension. (Science 75. 415—16. 15/4. 1932. Rockefeller Inst.) KUNO WOLF.

N. Gavrilesco, *Eine praktische Vorrichtung zur exakten Trennung von Niederschlag und überstehender Flüssigkeit bei mikrochemischen Untersuchungen*. Es wird eine Anordnung beschrieben, um zentrifugierte Ndd. mit gemessenen Flüssigkeitsmengen auszuwaschen u. sie ohne Substanzverlust von der Waschl. zu trennen. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 110—12. Jan. 1931. Bukarest, Inst. de Physiol. generale.) ZACHERL.

Henry H. Dixon, *Mikroskopische Messungen*. Beschreibung der mkr. Messung des vertikalen Abstandes mkr. Objekte mittels eines Mikroschlittens. (Nature 129. 510. 2/4. 1932. Dublin, Trinity Coll., School of Botany.) LOBENZ.

A. Roche und J. Roche, *Elektrometrische Mikrobestimmung des formoltrierbaren Stickstoffs*. Elektrotitration mit Hilfe der Antimonelektrode. Die Genauigkeit der Best. beträgt 1—2% bei 5—0,05 mg N. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 835—40. 1931. Strasbourg, Inst. de Chim. biol.) LINSER.

A. F. Dufton, *Relative und absolute Feuchtigkeiten*. Auf Grund mathemat. Überlegungen ergibt sich für die Umwandlung von relativer in absol. Feuchtigkeit ein einfaches Nomogramm: Eine waagrechte Grundlinie ist gleichmäßig eingeteilt in relative Feuchtigkeitswerte, in spitzem Winkel dazu sind an beiden Enden der Grundlinie zwei Leitern angebracht, deren eine (mit spitzerem Winkel) die Werte für absol. Feuchtigkeit enthält, bei der Grundlinie beginnend mit 100%, während die andere vom Treffpunkt mit der letztgenannten Linie an in nach aufwärts abnehmende Temp. eingeteilt ist. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 94. 11/3. 1932. Garston, Herts., Building Res. Stat.) R. K. MÜLLER.

Fritz Eck, *Eine neue Apparatur zur Wasserbestimmung nach der Xylolmethode*. (Vgl. C. 1931. II. 1903.) Der App. besteht aus einem Cu-Kolben mit angelteter Kühlvorr. für den Gummistopfen, die zuerst von dem Kühlwasser des Kugelkühlers durchflossen wird. Der mit dem Kühler durch Normalschliff verbundene Auffangerraum über dem unten in einen Hahn mündenden Meßrohr ist reichlich bemessen u. unten mit einem Statuzen versehen. Dieser Teil des App. ist seitlich der Cu-Blase angebracht. (Glas u. Apparat 13. 51—52. 3/4. 1932.) R. K. MÜLLER.

Fr. Vetter, *Mikroanalytische Methoden im Industrielaboratorium*. III. *Mikroapparatur zur gravimetrischen Bestimmung des Wassers in Kohlen und anderen festen Stoffen*. (II. vgl. C. 1931. II. 3234.) In einer von einem Glasmantel umgebenen Röhre, die durch Toluoldämpfe (oder Dämpfe anderer Fl.) indirekt auf 111° geheizt ist, wird das W. aus der in einem Schiffchen befindlichen Kohle (bzw. einer anderen Substanz) ausgetrieben, in einer Absorptionsvorr. aufgefangen u. gewogen. Während des Erhitzens wird ein indifferenten Gasstrom (N₂) durch die Trocknungsröhre geschickt. Der im Original skizzierte App. kann auch zur Trocknung von Substanzen im Vakuum benutzt werden. (Mikrochemie 10. 407—08. 1932. Dornbirn.) DÜSING.

W. Lawrence Balls, *Rasche Bestimmung des Wassergehalts im Erdboden und in Baumwollbällen*. Durch Kapazitätsmessung eines geeigneten Kondensators, der in

Erdboden usw. gesetzt werden kann, können nach der Resonanzmethode W.-Bestst. mit befriedigender Genauigkeit durchgeführt werden. (Nature 129. 505—06. 2/4. 1932. El Giza.)

LORENZ.

Kurt Buch, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in einem Gasgemisch*. Der App. u. seine Anwendung werden beschrieben. Abb. im Original. Analysenbeispiele. (Suomen Kemistilehti 40. 130—32. 1931.)

WILLSTAEDT.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Wilder D. Bancroft, Herbert L. Davis und Esther C. Farnham, *Die Analyse von Aluminiumsulfat*. Die Sulfatbest. in $Al_2(SO_4)_3$ -Lsgg. bietet infolge der geringeren Hydrolyse wesentlich weniger Schwierigkeiten als in $Fe_2(SO_4)_3$ -Lsgg.; die Fehler, die von der Bldg. von $AlCl_3$ durch die Zugabe von $BaCl_2$ herrühren, übersteigen 0,7% nicht, während bei Fe -Lsgg. die Fehler bis zu 10% betragen. Statt durch Fällung kann die Analyse von $Al_2(SO_4)_3$ auch in der Weise vorgenommen werden, daß das krystallwasserhaltige Salz zunächst auf 400—500° erhitzt wird, wobei fast alles $W.$, aber nur sehr wenig SO_3 abgegeben wird; vor der Gebläselampe wird dann alles SO_3 abgetrieben. Der so bestimmte SO_3 -Geh. unterscheidet sich um weniger als 0,1% von dem über $BaSO_4$ bestimmten. (Journ. physical Chem. 36. 515—22. Febr. 1932. Cornell Univ.)

LORENZ.

M. Mousseron, *Über Modifikationen zur Mikrobestimmung von Calcium und Kalium*. (Vgl. C. 1930. II. 1255.) Es werden Modifikationen der früher beschriebenen Methoden gegeben. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 831—34. 1931.)

LINSER.

Hugo Fredholm, *Bestimmung des Magnesiums mittels 8-Oxychinolin*. Die zu untersuchende Lsg., die nicht mehr als 25 mg Mg enthalten u. neutral reagieren soll, wird auf 100 cem verd. u. bei 70—80° mit 2—3 g NH_4Cl versetzt, danach tropfenweise mit einem geringen Überschuß einer 1%ig. alkal. Lsg. von Na-8-oxy-chinolinat (dargestellt durch Auflösen von 1 g 8-Oxychinolin in 100 cem 0,1-n. NaOH). 3—4 Min. kochen. Nach dem Abkühlen filtrieren u. auswaschen. Die Fällung wird dann in 2-n. HCl wieder gel., die Lsg. wird mit einigen g KBr u. einigen Tropfen Methylrotlsg. versetzt. Man gibt dann 0,1-n. $KBrO_3$ -Lsg. bis zum Umschlag nach gelb zu, dann etwas festes, jodatfreies KJ. Das ausgeschiedene J_2 wird mit Thiosulfat zurücktitriert. — Bei stärkeren Konz. erhält man eine krystalline wl. Fällung von 5,7-Dibrom-8-oxychinolin. (Svensk Kem. Tidskr. 44. 79—85. März 1932. Lund, Univ.)

WILLSTAEDT.

M. Mousseron, *Mikroanalyse des Zinks*. Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Kalium-Zinkferrocyanids in Salzsäure u. dessen Löslichkeit in einem Überschuß von Kaliumferrocyanid. Die Asche (pflanzlich oder tier.) wird mehrere Male mit HCl abgeraucht u. durch Zentrifugieren daraus die Kieselsäure u. das $CaSO_4$ entfernt. Die Lsg. wird mit Ammoniak neutralisiert, mit 1 g Citronensäure versetzt, mit H_2S gesätt., man fügt einige cem Ammonicitrat u. 1 cem Ammoniak zu, u. läßt 24 Stdn. stehen. Der Nd. wird abzentrifugiert, mit 5% Essigsäure gewaschen, die mit H_2S gesätt. ist, u. dann in einer geringen Menge HCl + HNO_3 gel., aufgeköcht u. zur Entfernung des Kupfers mit einem Stück Eisen versetzt. In die Lsg. wird schließlich Cl eingeleitet, dann Na_2CO_3 bis zu einem Geh. von 5%, wobei schwache Opaleszenz auftritt, die bei Zugabe von 2% HCl verschwindet. Nun wird aufgeschlammtes Bariumcarbonat zugegeben, zentrifugiert u. der Nd. mit 2% Ammonchlorid gut ausgewaschen. Die vereinigten Lsgg. werden zur Entfernung des Chlors aufgeköcht u. auf einen Geh. von 5% Kaliumferrocyanid gebracht. Der Nd. wird nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit h., 5%ig. KNO_3 gewaschen u. einer argentometr. Best. unterzogen. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 821—30. 1931. Lab. d'Analyse de la Fac. de Pharmacie de Montpellier.)

LINSER.

I. M. Kolthoff und E. A. Pearson, *Die Promotor-Wirkung von Kupfersulfid auf die Geschwindigkeit der Ausfällung von Zinksulfid*. (Die sogenannte Kopräzipitation von Zink- durch Kupfersulfid.) Das Mitreißen von ZnS durch CuS wird in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren untersucht. Es wird weder durch Okklusion, noch durch Mischkrystallbildg. noch durch Verteilung des Zn zwischen Lsg. u. Nd. verursacht. ZnS fällt erst aus, nachdem sich CuS quantitativ gebildet hat. CuS beschleunigt aber die Fällung infolge seiner feinen Verteilung (vgl. Pharmac. Weekbl. 59 [1922]. 1351) u. einer Adsorptionsschicht von H_2S . Das bei gewöhnlicher Temp. gefällte CuS wirkt nicht so stark beschleunigend wie das bei höherer Temp. ausgefällte. Beim Altern wächst die Wrkg. des bei gewöhnlicher Temp. gebildeten Nd., die des in sd. Lsg. gefällten CuS nimmt ab, so daß nach einigen Tagen beide Ndd. gleiche Wrkkg. ausüben. Cystein u. Thiophenol beschleunigen die Ausfällung des reinen ZnS , aber verhindern seine

Ausfällung bei Ggw. von CuS . Fein verteilte Substanzen beschleunigen die Nd.-Bldg. von ZnS . — Die Ergebnisse zeigen, daß Adsorption ein wichtiger Faktor bei der „induzierten Fällung“ ist. (Journ. physical Chem. 36. 549—66. Febr. 1932. Minneapolis, Minnesota, Univ. School of Chem.) LORENZ.

I. M. Koltthoff und E. A. Pearson, *Zusammensetzung von gefälltem Kupfersulfid*. Die Zus. von Kupfersulfid, das aus CuSO_4 -Lsg. mit H_2S gefällt wurde, wird nach Extraktion des S im Soxhlet mit CS_2 durch Umsatz mit AgNO_3 u. darauffolgende Best. von Ag mit FeCl_3 -Lsg. untersucht (vgl. POSNJAK, ALLEN u. MERWIN, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 94 [1916]. 131). Der bei n. Temp. gefällte Nd. besteht prakt. aus reinem CuS ; bei 7-tägigem Stehen unter H_2S enthält er etwa 2% Cu_2S . Der aus kochenden Lsgg. gefällte Nd. enthält etwa 5% Cu_2S , dessen Menge beim Altern ansteigt. (Journ. physical Chem. 36. 642—45. Febr. 1932. Minneapolis, Minnesota, Univ. School of Chem.) LORENZ.

H. Gall und M. Ditt, *Über die Verwendung von Kaliummanganat zu maßanalytischen Bestimmungen*. Vff. geben in Anlehnung an die Verss. von GALL u. LEHMANN (C. 1928. I. 2596) neue Best.-Methoden für phosphorige Säure, unterphosphorige Säure u. Manganosalze mittels K_2MnO_4 in alkal. Lsg. an. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 333—38. 1932. München, Techn. Hochsch.) ECKSTEIN.

G. B. Hills, *Die Bestimmung des Cadmiums in Cadmiumcyanidblätern*. 10 ccm der Lsg. werden mit 15 ccm H_2SO_4 1:1 abgeraucht, organ. Bestandteile durch mehrmaliges Abrauchen mit HNO_3 entfernt, auf 200 ccm verd., mit 7 ccm HNO_3 versetzt u. Cu elektrolyt. abgeschieden. Eindampfen, verdünnen, mit HCl versetzen, Fe mit NH_3 abscheiden, das Filtrat wieder mit HCl ansäuern, aufkochen u. mit 15 g Natriumacetat (nicht NH_4Cl !) versetzen. Titriert wird mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. Uranylacetat als Indicator. (Chemist-Analyst 21. Nr. 2. 7—8. März 1932. Detroit, Mich.) ECKSTEIN.

W. H. Keefe und I. L. Newell, *Eine einfache Methode zur Trennung von Cadmium und Wismut in niedrighschmelzenden Legierungen*. Die Probe wird in HNO_3 gel., Sn u. Pb in bekannter Weise abgeschieden, Bi aus der 25%ig. schwefelsauren Lsg. mit H_2S gefällt, filtriert, mit H_2S -haltiger verd. H_2SO_4 ausgewaschen, das Sulfid in HNO_3 gel. u. Bi als Oxychlorid bestimmt. Zur Best. des Cd wird das Filtrat mit NH_3 fast neutralisiert u. in dieser Lsg. das Cd als Sulfid gefällt u. als Sulfat bestimmt. (Chemist-Analyst 21. Nr. 2. 8—10. März 1932. Hartford, Conn., The Henry Southern Eng. Co.) ECKSTEIN.

E. Carrière und Raymond Lautié, *Über die quantitative Bestimmung des Molybdäns mit Kaliumpermanganat*. Die Methode beruht auf der vollständigen Red. des molybdänsauren Salzes zur Stufe Mo_2O_3 in schwefelsaurer Lsg. mit überschüssigem Zn u. Titration mit KMnO_4 . Ausführung: Ca. 0,5 g Kaliummolybdat werden in 150 ccm 18%ig. H_2SO_4 gel. u. mit 15 g Zn-Draht versetzt. Nach der Lsg. des Zn (Erhitzen auf 50—60°) wird unter CO_2 über Zn-Draht filtriert u. unter CO_2 mit KMnO_4 (3,15 g im Liter) titriert. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1167—68. 4/4. 1932.) KRUMMACHER.

William R. Crowell, *Die potentiometrische Bestimmung von Brom und acht- und vierwertigem Osmium in Bromwasserstofflösungen*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 1331.) In konz. HBr -Lsgg. (8-n.) reagiert Os^{VIII} bei 100° prakt. quantitativ mit HBr unter Bldg. von Br u. Os^{IV} . In verd. HBr (0,1-n.) geht die Rk. umgekehrt: Os^{IV} reagiert mit Br unter HBr -Bldg. Vff. haben sich schon früher mit dieser Rk., die eine quantitative Best.-Methode für Os^{IV} bzw. Os^{VIII} darstellt, beschäftigt u. zeigen nun, daß Hydrazinsulfat für die potentiometr. Best. von Br in HBr -Lsgg., die Os^{IV} u. Os^{VIII} enthalten, verwendet werden kann. Es werden zunächst Vers.-Serien mitgeteilt, welche die Best. des Br in verschieden konz. H_2SO_4 u. in HBr , letztere mit u. ohne Zusatz von Os^{IV} u. Os^{VIII} , betreffen. Bei der quantitativen Best. einer OsO_4 -Lsg. wird diese in ein Glasrohr, das eisgekühlte, 8-n. HBr enthält, einfließen gelassen. Das Glasrohr wird zugeschmolzen u. 1 Stde. in einem W.-Bad erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wird das Rk.-Prod. mit Hydrazinsulfat potentiometr. titriert. Die Resultate werden mit direkten potentiometr. Bestst. der OsO_4 -Lsg. verglichen. Bei der Best. des Os^{IV} wird eine Br -Standardlsg., 0,1-n. HBr u. die Os^{IV} -Lsg. in der Hitze zur Rk. gebracht u. dann titriert. Die Genauigkeit der Os -Bestst. ist etwa 0,2%. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1324—28. April 1932. Los Angeles, California, Univ.) JUZA.

Organische Substanzen.

F. Garelli, *Die Bestimmung des Schwefels, des Chlors und des Broms in organischen Substanzen mittels der calorimetrischen Bombe*. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 166 März 1932. — C. 1932. I. 2870.) WILLSTAEDT.

Ernst Simon, *Bestimmung von Furfurol und Methylfurfurol als 2,4-Dinitrophenylhydrazon*. Durch Versetzen von Furfurol (I)- bzw. Methylfurfurol (II)-Lsgg. mit einer salzsauren Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (III) werden I u. II quantitativ als 2,4-Dinitrophenylhydrazone niedergeschlagen. I lieferte durch Fällung mit III ein rotes, mikrokrystallines Hydrazon von unscharfem F. ab 186°, durch Umkrystallisieren aus Eg. braune Nadeln von ebenfalls unscharfem F. ab 190°, u. erst durch 4-tägiges Aufbewahren unter Eg. die stabile Modifikation, dunkelrote Plättchen von F. 222° (korr.). Bei nochmaligem Umkrystallisieren dieses Prod. aus Eg. entsteht wieder zuerst die unscharf schmelzende u. erst nach mehrtägigem Liegen unter Eg. die stabile Modifikation. Umkrystallisation des Rohprod. aus Dioxan-Ä., Nitrobenzol oder Essigester liefert teils rote, teils mißfarbene Prodd. von unscharfem F.; die analyt. Zus. entsprach aber stets (auch beim Rohprod.) einem Dinitrophenylhydrazon von I. Aus II entstand durch Fällung mit III ein rotes Hydrazon von unscharfem F. ab 150°; nach Umkrystallisieren aus Eg. braunrote Nadeln, unscharfer F. ab 180°; nach 4-tägigem Stehen unter Eg. bildet sich auch hier die stabile Modifikation von F. 212° (korr.), doch trat eine Änderung der Krystallform nicht ein. I wird noch aus 1%ig. Lsgg. quantitativ gefällt, der Nd. kann nach 1 Std. abgesaugt werden, u. die Trocknung geschieht schnell bei 110 bis 115°. Die analyt. Bestst. von I u. II erfolgen demnach nach dem hier beschriebenen Verf. schneller u. exakter als nach der alten Phloroglucidmethode. (Biochem. Ztschr. 247. 171—77. 15/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Thomas G. Phillips, *Die Bestimmung der Zucker in Pflanzenextrakten*. Vf. prüft die Brauchbarkeit einiger Methoden für die Best. von Zuckern in Pflanzenextrakten. Es wurden angewendet die Methoden von BERTRAND, SHAFER-HARTMANN, deren Modifikation nach TOMPSETT u. schließlich ihre Bicarbonatmodifikation nach SOMOGYI. Keine dieser Methoden ist in allen Fällen mit gleicher Sicherheit anwendbar. Es ist erforderlich, für die Best. des Zuckers in einem gegebenen Pflanzenextrakt mehrere Methoden zu benutzen. Der niedrigste Wert dürfte der Wahrheit am nächsten kommen. — Die BERTRANDSche Methode ist nicht mehr brauchbar bei Ggw. von weniger als 5 mg Glucose. Dagegen lassen sich noch 2 mg Rohrzucker bei gleichzeitiger Anwesenheit von 5 mg Glucose sicher bestimmen. (Journ. biol. Chemistry 95. 735 bis 742. März 1932. Durham, Univ.) OHLE.

Albert Charles Chibnall und **Roland Gordon Westall**, *Die Bestimmung von Glutamin bei Gegenwart von Asparagin*. Wie schon SCHULZE u. BOSZARD (Landwirtschl. Vers.-Stat. 29 [1883]. 305) sowie THIERFELDER u. von CRAMM (Ztschr. physiol. Chem. 105 [1919]. 58) festgestellt haben, gibt Glutamin nach dem VAN SLYKE-Verf. 92% seines Gesamtstickstoffs beim Behandeln mit salpetriger Säure als „Aminostickstoff“ ab. Vf. stellen fest, daß Glutamin, in einer Lsg. von $pH = 8$ 3 Stdn. auf 100° erhitzt, 35% des Gesamtstickstoffs als Amidstickstoff gibt, während der Aminostickstoff auf 8,5% fällt. Unter diesen Bedingungen ist Asparagin stabil, so daß eine getrennte Best. beider in Pflanzenextrakten möglich ist. Wenn die Auffassung von PLIMMER (C. 1926. I. 1650) zutrifft, daß die Säureamide in essigsaurer Lsg. deswegen mit salpetriger Säure nicht reagieren, weil sie in der tautomeren $-C(OH)=NH$ -Form vorliegen, dann ist Glutamin das einzige Amid, das $s\ t\ e\ t\ s$ die n. Formel besitzt. Die Instabilität des Glutamins ist nicht einfach durch Hydrolyse zu Ammoniak u. Glutaminsäure zu erklären, da der Amino-N in viel zu großem Maße verschwindet. Vf. nehmen an, daß außer der genannten Rk. (bzw. der Weiterverwandlung in Pyrrolidincarbonsäure) noch Umwandlung zu dem schwer hydrolysierbaren 2,5-Diketopiperazin-3,6-dipropionamid stattfindet. Für die analyt. Auswertung des Unterschieds zwischen Glutamin u. Asparagin ist wichtig, daß bei $pH = 8$ gearbeitet werden muß (da bei $pH = 4$ sich auch Harnstoff als zu leicht zersetzlich erweist). Glutaminsäure u. Oxyglutaminsäure zeigen bei $pH = 8$ (wie Glutamin) eine Abnahme im Aminostickstoff, liefern aber keinen Amid-N. Da Allantoin 22% Ammoniak-N nach 4-std. saurer Hydrolyse liefert, bei $pH = 8$ aber nur 4%, ist letzteres Verf. für die Unters. von Pflanzenextrakten vorzuziehen. l-Leucylglutamin ist ebenso wie Oxyasparaginsäure u. α -Oxyasparagin bei $pH = 8$ stabil. Der Asparagin- u. Glutamingeh. von Pflanzenextrakten ist danach durch folgende Stufen zu bestimmen: 1. Glutamin- u. Asparagin-Amid-N durch die Zunahme an Amid-N mit n. H_2SO_4 . 2. Glutamin-Amid-N = Zunahme an Amid-N bei $pH = 8$, multipliziert mit 1,4. 3. Asparagin-Amid-N = (1) — (2). 4. Das Verhältnis Abnahme im Amino-N: Zunahme im Amid-N ist bei $pH = 8$ 2,3, bei Verwendung

von n. H_2SO_4 1 — ist es höher, so findet Zerlegung von Peptiden statt. 5. Anwesenheit von Harnstoff ergibt sich aus dem Anstieg von (2) bei $p_H = 4$. — Vff. bestimmen den Amidgeh. von Extrakten aus *Ricinus communis*, *Brassica oleracea* (var. *bullata*), *Helianthus annuus*, *Apium graveolens*, *Vicia faba*, der schon bekannt war. Es zeigte sich, daß die (Mikro-) Methode der Vff., die nur 1—3 g frisches Material verlangt, eine recht genaue Glutaminbest. gestattet. (Biochemical Journ. 26. 122—32. 1932. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) BERGMANN.

Goroney und Urban, *Quantitativer spektrographischer Nachweis von Kohlenmonoxyd im Blut*. Mitteilung einer nur für spezielle Zwecke gedachten Methode, mittels derer CO-Hb. im Blut bis zu 5% herunter quantitativ bestimmt werden kann. (Ztschr. ges. exp. Medizin 81. 295—97. 2/4. 1932. Königsberg, Univ.) PANTKE.

Zdenko Stary und Rudolf Winternitz, *Fraktionierte Bestimmung von Albumin und Globulin im Blutserum*. Mitteilung einer Methode zur colorimetr. Best. der Albumine u. Globuline in 0,1 ccm Serum. (Ztschr. ges. exp. Medizin 81. 341—46. 2/4. 1932. Prag, Dtsch. Univ.) PANTKE.

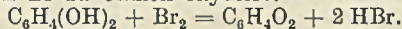
Trifon Ugarte, *Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Sirup, Blut, Cerebrospinalflüssigkeit, Milch und Harn*. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 15. 60—77. 16/1. 1932. — C. 1932. I. 2210.) SCHÖNFELD.

Paul Schugt, *Dunkelfelduntersuchung des Harnsedimentes*. (Vgl. C. 1932. I. 262.) Die Bedeutung der Dunkelfeldbeleuchtung für die Beobachtung von Leukocyten u. Nierenepithelien wird hervorgehoben. Die Technik der Dunkelfeldunters. wird beschrieben. Vork. von oscillierenden Leukocyten bei akuten Erkrankungen. (Pharmaz. Ztg. 77. 287—88. 12/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

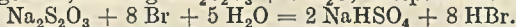
Arthur W. Nunn, *Nachweis von Strychnin bei Vergiftung*. Die Organe (Magen u. Mageninhalte) werden sehr fein zerkleinert, mit 2—3 Unzen 2%ig. HCl vermischt u. 2—3 Stdn. in w. W. digeriert. Hierauf wird je 24 Stdn. 2—3-mal dialysiert. Das W. wird zur Hälfte eingedampft u. mit MAYERS Reagens geprüft. Zeigt sich Opalescenz, so wird weiter auf 1 Unze eingedampft, die Lsg. (Filtrat) schwach alkal. gemacht, mit Chlf. geschüttelt, an einem w. Orte stehen gelassen, die Chlf.-Schicht verdampft. Ist der Rückstand gefärbt, so wird er mit einigen Tropfen starker H_2SO_4 befeuchtet, 2—3 Stdn. auf dem W.-Bade erwärmt u. in einen Scheidetrichter umgespült; er wird schwach ammoniakal. gemacht, mit Chlf. ausgeschüttelt, das Chlf. verdampft u. die $K_2Cr_2O_7$ - H_2SO_4 -Probe ausgeführt. Besser geeignet ist die Probe mit NH_4 -Vanadat an Stelle von Chromat. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 145. 20/2. 1932.) SCHÖNFELD.

C. Ainsworth Mitchell, *Wissenschaftliche Beweisführung in kriminellen Fällen mit Hilfe von Schriftstücken*. (Analyst 57. 144—54. März 1932.) LESZYNSKI.

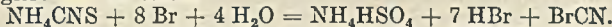
L. Rosenthaler, *Bromacidimetrische Verfahren*. III. (II. vgl. C. 1932. I. 2358.) Hydrochinon wird durch Br zu Chinon oxydiert:



1 ccm $1/10$ -n. Lauge entspricht nach der Gleichung 5,5025 mg Hydrochinon. *Hydrochinonbest.* Die wss. Lsg. wird mit überschüssigem Br-Wasser versetzt, der Überschuß an Br durch einen Luftstrom entfernt u. die Fl. mit $1/10$ -n. Lauge gegen Methylrot titriert. Bei größerem Hydrochinongeh. ist mit gegen Methylrot neutralem W. zu verd. — Zur *Thiosulfatbest.* wird die Lsg. mit so viel Br-Wasser versetzt, daß die entstehende Trübung wieder in Lsg. geht; man verfährt dann weiter so, wie bei Hydrochinon. 1 ccm $1/10$ -n. Lauge = 2,4822 mg $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$, entsprechend der Rk.:



Nach diesem Verf. läßt sich eine $1/10$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. alkalimetr. einstellen. — NH_4CNS reagiert mit Br nach:



1 ccm $1/10$ -n. Lauge entspricht demnach 0,9515 mg NH_4CNS . Die *Rhodamidbest.* erfolgt nach Zusatz überschüssigen Br-Wassers, wie in den vorhergehenden Fällen. Eine $1/10$ -n. NH_4CNS -Lsg. läßt sich mit Hilfe der Bromacidimetrie alkalimetr. einstellen. — $HCN + Br_2 = HBr + BrCN$. 1 ccm $1/10$ -n. Lauge = 2,7018 mg HCN. — Zur *HCN-Best.* läßt man die HCN-Lsg. in überschüssiges Br-Wasser laufen, schüttelt um u. verfährt nach 10 Min. langem Stehen unter öfterem Umschütteln wie bei den vorhergehenden Fällen. Das Verf. kann nur dann angewandt werden, wenn außer HCN kein Stoff vorhanden ist, der mit Br_2 unter Bldg. von HBr reagiert. (Pharmac. Acta Helv. 7. 45—48. 27/2. 1932. Bern.) SCHÖNFELD.

L. Zechner, und F. Gstirner, Die Untersuchung galenischer Präparate im filtrierten ultravioletten Lichte. I.—V. Mitt. Ergebnisse der Unters. von einfachen u. zusammengesetzten Tinkturen der Pharm. Austr. VIII u. des D. A. B. VI u. von Fluidextrakten. (Pharmaz. Monatshefte 11. 6—8. 74—86. 221—24. 12. 28—31. 193—99. 1931.) SCHÖNFELD.

Charles F. Poe und Goldner Lipsey, Untersuchungen über die Bestimmung von Campher in Campherliniment. II. U. S. P. X.-Methode für Linimente, die mit anderen Ölen als Baumwollsaatöl hergestellt sind. (I. vgl. C. 1929. II. 1833.) Das l. c. Gesagte trifft auch zu, wenn das Baumwollsaatöl durch andere fette Öle ersetzt wird, wenn auch zum Teil die Abweichungen geringer sind. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1175—77. Nov. 1931. Boulder, Univ. of Colorado.) HERTER.

Scheunemann, Die Bestimmung des Tringehalles in Lebertranemulsion. Der Tringeh. wird am schnellsten nach der GERBERSCHEN MilCHFETTbestimmungsmethode im Butyrometer ermittelt. (Pharmaz. Ztg. 77. 66. 16/1. 1932.) SCHÖNFELD.

L. Rosenthaler, Die Bestimmung des Tringehalles in Lebertranemulsion. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat bereits vor 20 Jahren die GERBERSCHEN Methode zur Ölbest. in Emulsionen benutzt. (Pharmaz. Ztg. 77. 93. 23/1. 1932.) SCHÖNFELD.

—, **Zur Bestimmung des Tringehalles in Lebertranemulsionen und Prüfung derselben auf fettlösliche Vitamine.** Eine Lebertranemulsion der Firma A. ZALEWSKI A.-G., Honnef a. Rh., hatte nach Unters. von E. POULSSON 200 Vitamin D- u. 500 Vitamin A-Einheiten pro g. Bei der Herst. der Emulsion müssen, abgesehen von der Arbeit in CO₂-at die Emulgentien peroxydasefrei u. die äther. Öle peroxydfrei sein. (Pharmaz. Ztg. 77. 227. 27/2. 1932.) SCHÖNFELD.

James C. Munch, Frank C. Crossley und Walter H. Hartung, Alkaloidreagenzien. I. Einleitung. Vff. führen eine groß angelegte Prüfung der Rkk. der allgemeinen Alkaloidreagenzien mit N-haltigen Verb. u. Alkaloiden bekannter Konst. durch. Sie hoffen, Abhängigkeiten der Rkk. von der Konst. zu finden u. mit deren Hilfe Schlüsse auf die Struktur von Alkaloiden bisher unbekannter Konst. ziehen zu können. Einleitend werden Standardmethoden zur Darst. der Reagenzien u. zur Ausführung der Rkk. angegeben. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1037—41. 1931. Philadelphia, SHARPE & DOHME.) HERTER.

Marvin R. Thompson, Weitere Untersuchungen über den Bioversuchsstandard der U. S. P. X. für Mutterkorn und Mutterkornfluidextrakt. (Vgl. C. 1930. II. 1880.) Weiteres Versuchsmaterial führt zur Erneuerung der l. c. erhobenen Forderungen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1027—30. 1931. Univ. of Maryland.) HERTER.

Hans Klumb, Berlin-Charlottenburg, Verfahren zur Verhinderung der Gasaufnahme durch organische Substanzen, die zum Betriebe von Hochvakuumumpfen verwendet werden, u. zur Erzielung eines hohen Vakuums ohne Zuhilfenahme von Kühlmitteln, dad. gek., daß zum Betrieb von Hochvakuumumpfen organ. Substanzen verwendet werden, die sich bei Zimmertemp. im festen Zustand befinden, z. B. Paraffin. Man kann auch eine bei Zimmertemp. fl. Substanz, z. B. *n*-Dibutylphthalat verwenden, wenn man ihr eine bei Zimmertemp. feste Substanz von geringerem spezif. Gewicht beimengt. Diese bildet beim Erkalten auf der Fl. eine feste Schicht, die die Gasaufnahme durch die Fl. verhindert. (D. R. P. 548 004 Kl. 27d vom 16/1. 1931, ausg. 7/4. 1932.) GEISZLER.

Ferdinand Bernauer, Berlin-Grunewald, Polarisationsvorrichtung. Verf. zur Herst. opt. Zerstreupolarisatoren, dad. gek., daß in einen doppelbrechenden Krystall oder ein Aggregat solcher Krystalle bei der Krystallisation feingeteilte feste oder fl. Fremdstoffe eingelagert werden, deren Lichtbrechung mit derjenigen des einen im Krystall sich fortplanzenden Strahls übereinstimmt. — Die Fremtteilchen werden entweder in Form von pulverisierten festen isotropen Stoffen, wie Glas, CaF₂, der Krystallschmelze beigemischt, oder man läßt sie erst innerhalb der Schmelze entstehen, indem man ihr harz- oder ölartige Stoffe zumischt, welche sich bei hoher Temp. lösen, beim Abkühlen aber in Form von Tröpfchen wieder ausscheiden. Die gel. oder geschmolzene Krystallsubstanz bringt man zweckmäßig zwischen zwei Glasplatten zur Krystallisation. Man kann auf diese Weise die Dicke der Polarisatoren ohne Schleifarbeit auf Bruchteile eines Millimeters vermindern. (D. R. P. 547 429 Kl. 42h vom 13/8. 1929, ausg. 30/3. 1932.) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Kircher, Köln), Verfahren zum photographischen Auswerten von Platten o. dgl., bei dem die aus-

zuwertende Platte u. die das Meßergebnis aufnehmende lichtempfindliche Platte auf einem gemeinsamen Tisch angeordnet sind u. so geführt werden, daß jeder Bewegung der ersteren im Strahlengang eines Photometers eine entsprechende Bewegung der 2. Platte zukommt, dad. gek., daß der Photometerwert einer jeden Meßstelle der auszuwertenden Platte zahlenmäßig bestimmt wird u. diese Meßzahlen auf die entsprechenden Stellen der auszuwertenden Platte aufprojiziert werden, so daß nach Abschluß des Verf. die Meßzahl einer jeden Meßstelle nach Aufeinanderlegen der Platten unmittelbar abgelesen werden kann. — Das Verf. eignet sich besonders zur Auswertung von spektroskop., LAUE- oder BRGAGAufnahmen, sowie von Sternaufnahmen. (D. R. P. 547 387 Kl. 42h vom 5/4. 1928, ausg. 31/3. 1932.) GEISZLER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Maschinski, *Das Auffangen flüchtiger Lösungsmittel*. Vf. beschreibt an Hand von techn. Zeichnungen ausführlich die Kondensations-, die Komprimierungs- u. die Absorptionsmethoden, sowie die verschiedenen kombinierten Methoden der Regenerierung von flüchtigen Lösungsmm. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlenosti i Torgowli] 1931. 341—44.) KEIGUELOUKIS.

Gwynne Raymond und **Ralph A. Morgen**, Kansas City, *Filterapparat*. Der App. enthält ein Gehäuse mit schrägem Boden, so daß an einem Ende des Gehäuses ein Behälter gebildet wird. Außerdem ist eine Zuführungsvorr. für das zu filtrierende Material vorhanden. Ein Filter ist im Gehäuse oberhalb des Behälters angeordnet. Ferner ist für die Zirkulation der Fl. durch den Behälter u. das Filter Vorsorge getroffen. Das filtrierte Material gelangt auf den schrägen Boden des Behälters, von wo es durch eine Öffnung entfernt wird. Die Vorr. eignet sich besonders zur Filtration von Lösungsmm. (A. P. 1 852 371 vom 21/1. 1929, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

Celite Corp., New York, übert. von: **Robert Calvert**, Wilmette, Illinois, *Filtermaterial*. Man verwendet ein Gemisch von Kieselgur u. bei der Zuckerraffinerie erhaltenem Filterkuchen, welches bei erhöhter Temp. mit Kalk behandelt wird. Der Filterstoff findet Verwendung bei der Reinigung von Zuckersäften. (A. P. 1 851 808 vom 28/10. 1924, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

Wilbert J. Huff, Baltimore, *Entfernung von Schwefelverbindungen aus Gasen*. Ein Teil der S-Verbb. wird in SO₂ übergeführt, welches man auf feuchten, unl. Sulfid-S enthaltenden Oberflächen bei unterhalb 100° liegender Temp. mit dem restlichen H₂S reagieren läßt. Die genannten Oberflächen werden durch Wechselwrkg. zwischen hydrat. Metalloxyden u. H₂S gebildet. Geeignete Oxyde sind die des Fe, Mn o. ägl. (A. P. 1 851 312 vom 24/5. 1929, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **John C. Woodhouse**, Wilmington, *Entfernen von Kohlensäure aus Gasen*. Man läßt die betreffenden Gase bei erhöhter Temp., z. B. über 100°, u. gegebenenfalls bei erhöhten Drucken auf Ferroxyd einwirken. Als Aktivatoren gibt man Stoffe, wie Erdalkalihalogenide in Ggw. von Al zu. (A. P. 1 852 497 vom 5/11. 1930, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

William D. Wilcox, Idaho Falls, *Lagern von fester Kohlensäure*. Die näher beschriebene Anlage besteht aus einem isolierten, zur Aufnahme des festen CO₂ bestimmten Behälter, der einen verschließbaren Aus- u. Einlaß besitzt, welche an ein Rohrsystem angeschlossen sind. Durch ständiges Abziehen einer geregelten CO₂-Menge wird in dem Rohrsystem eine Zirkulation des Gases hervorgerufen. Die im Rohrsystem aufgenommene Wärme wird wieder an die feste CO₂ abgegeben. Überdies ist ein Vorratsbehälter für die gasförmige CO₂ vorgesehen. (A. P. 1 852 388 vom 17/6. 1929, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

N. V. „Oliefabriek Alkmaar“, Oudorp, übert. von: **Carl Ferdinand Loesch**, Alkmaar, *Extraktionsapparat*. Der näher beschriebene App. besteht aus einem Extraktionsbehälter, Einrichtungen zur Beschickung desselben sowie zur Zirkulation des Lösungsm. u. einem durch die D. des Lösungsm. beeinflussten Schwimmer. Die Extraktion selbst wird in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe findet die eigentliche Extraktion statt, während in der zweiten Stufe das Lösungsm. verdampft, u. das extrahierte Material mit h. Luft oder einem anderen Gas, W.-Dampf oder Gemischen derselben getrocknet wird. Durch eine besondere Vorr. wird, sobald die Extraktion genügend fortgeschritten ist, der Extraktionsvorgang unterbrochen. Die Vorr. eignet sich besonders zur Entfernung von Öl oder fettigen Stoffen aus anorgan.

Prodd., wie Fullererde o. dgl. (A. P. 1 851 856 vom 13/12. 1928, ausg. 29/3. 1932. D. Prior. 1/4. 1926.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Manfred Dunkel**, Mannheim, **Ernst Roell**, **Otto Drossbach**, Ludwigshafen), *Verfahren zur Heizung und Kühlung mittels hochsiedender Flüssigkeiten* im Siede- u. Dampfzustand bzw. mittels der kondensierenden Dämpfe dieser Fl. u. zum Betrieb von Dampfkraftmaschinen, dad. gek., daß man als Wärmeträger bei Normaltemp. fl. Gemische von mindestens 2 organ. bei einer Temp. von 300° beständigen Stoffen verwendet, die Stoffe vom Typus des Diphenyls, wie Diphenyl selbst oder Diphenylmethan oder Diphenyläther enthalten. 2. Verwendung von Zwei- oder Dreistoffgemischen aus Diphenylmethan, Diphenyläther u. Diphenyl. (D. R. P. 548 981 Kl. 12a vom 3/11. 1929, ausg. 21/4. 1932.) JOHOW.

Dow Chemical Comp., Midland, Michigan, übert. von: **Arthur C. White**, Midland, *Kühlsole*, bestehend aus CaCl_2 -Lsg., der etwa 1% ZnCl_2 (auf CaCl_2 bezogen) zugesetzt ist. (A. P. 1 844 999 vom 26/11. 1924, ausg. 16/2. 1932.) JOHOW.

Copeland Products Inc., Michigan, übert. von: **Hugh I. Scullen**, Detroit, Michigan, *Speicherfüllung für Absorptionskältemaschinen*, bestehend aus einem eutekt. Gemisch von *Bariumchlorid* u. W. (A. P. 1 841 258 vom 21/7. 1928, ausg. 12/1. 1932.) JOHOW.

Art Metal Works Inc., New Jersey, übert. von: **Louis V. Aronson**, Newark, New Jersey, *Kältemischung*. Die Salze werden in Formen gepreßt u. in wasserlös. Kapseln, die z. B. aus Gelatine bestehen, eingefüllt u. gelangen mit der Verpackung zur Verwendung. Als Beispiele für Mischungen werden angeführt: 40 Teile Ammoniumrhodanid, 60 Teile Ammoniumnitrat, sowie 40 Teile NH_4NO_3 , 60 Teile Na_2CO_3 . (A. P. 1 841 776 vom 30/1. 1929, ausg. 19/1. 1932.) JOHOW.

General Electric Comp., New York, und **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, übert. von: **Christian Dantsizen**, Schenectady, V. St. A., *Kältemittel für Kompressionskältemaschinen*, bestehend aus *Ameisensäuremethylester* u. 5—10% wasserfreiem Methylalkohol. (A. P. 1 854 984 vom 19/9. 1930, ausg. 19/4. 1932. E. P. 363 613 vom 17/9. 1931, ausg. 14/1. 1932.) JOHOW.

Frigidaire Corp., Delaware, übert. von: **Frederic G. Keyes**, Cambridge, Massachusetts, *Absorptionsmasse in Absorptionskältemaschinen*, bestehend aus Calciumchlorid, Zinkoxyd, Zinkchlorid u. Natriumsilicat. Als Kältemittel dient NH_3 . (A. P. 1 854 589 vom 8/6. 1921, ausg. 19/4. 1932.) JOHOW.

E. Connerade, Brüssel, *Durchführung stark endothermischer Reaktionen*. Der Behälter, in welchem die Rk. vor sich geht, wird von außen durch Eintauchen in eine glühende M. u. von innen durch einen vorzugsweise gasförmigen Stoff erhitzt, welcher durch Durchleiten durch die glühende M. auf die erforderliche Temp. gebracht wird. (Belg. P. 356 944 vom 27/12. 1928, Auszug veröff. 25/6. 1929.) DREWS.

E. Connerade, Brüssel, *Herstellung von Natriumcyanid, Cyanamid, Aluminiumnitrid o. dgl.* Bei diesen stark endotherm. Rkk. erhitzt man die brennbare M. durch Durchleiten von Luft auf den Höchstwert, unterbricht die Luftzufuhr u. läßt dann in die glühende M. N_2 eintreten, welcher je nach seiner Überhitzung in den Rk.-Behälter eingeleitet wird. (Belg. P. 356 946 vom 27/12. 1928, Auszug veröff. 25/6. 1929.) DREWS.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

H. Gerbis, *Giftgefahren und ihre Vermeidung oder Bekämpfung*. Überempfindlichkeit der Haut gegen bestimmte chem. Gifte, nachlässige Aufbewahrung von Chemikalien, HCN, deren Entstehung aus Celluloid, nitrose Gase, HCl u. H_2SO_4 , H_2S u. PH_3 , Bzn. u. gechlorte KW-stoffe als gefährliche Reinigungsmittel, Gifte in kosmet. Präparaten, Nitrobenzol, Schädlingsbekämpfung durch giftige Gase, Gefahren der Kältemaschinen, Pb- u. Hg-Gefahr, Tintenstäfte, CO-Vergiftungen. (Med. Welt 6. 181—84. 221—23. 13/2. 1932. Berlin.) GROSZFELD.

Fred W. Freise, *Gesundheitsschädigungen durch Arbeiten mit giftigen Hölzern. Beobachtungen aus brasilianischen Gewerbebetrieben*. Vf. beschreibt Gesundheitsschädigungen bei Arbeitern in brasilian. Holzverarbeitungsbetrieben. Die gesundheitsschädlichen brasilian. Hölzer werden unter ihrem üblichen Namen u. der botan. wissenschaftlichen Benennung aufgeführt. Als gesundheitsschädigend kommen in Betracht der sich bei der Zerlegungsarbeit entwickelnde Staub u. die aus diesem entweichenden Dämpfe, ferner die Säfte, solange der gefällte Baum noch nicht vollkommen lufttrocken

geworden ist. Angriffsstellen für die schädlichen Einww. sind die Luftwege, die Haut, die Schleimhäute u. die Blutbahn. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 3. 1—14. 2/4. 1932. Rio de Janeiro.) FRANK.

F. Buzzi, *Betreffend „Therapeutischen und technischen Sauerstoff“*. Der Vorschlag CALDERONIS (vgl. C. 1932. I. 2748) zur Verwendung von O_2 aus Oxylith (Na_2O_2) für therapeut. Zwecke ist schon früher gemacht worden, Verss. zur prakt. Durchführung haben aber die Unzweckmäßigkeit des Verf. ergeben. (Boll. Chim. farmac. 71. 177. 15/3. 1932.) HELLRIEGEL.

Karl Schwantke, *Gasschutz in den Hüttenbetrieben des Ruhrgebietes*. (Stahl u. Eisen 51. 1536—38. 10/12. 1931. Essen, Hütten- u. Walzwerks-Berufsgenossenschaft.) EDENS.

Ch. Quillard, *Methodische Untersuchung der in Feuerlöschern verwendeten Schäume. Das Spumometer*. Für die vergleichende Unters. von Schaumbildnern schlägt Vf. einen App. vor, der aus einem in 10 cem eingeteilten Rohr von 2500 cem Inhalt besteht, in das das schaumbildende Pulver ($NaHCO_3$ + Zusätze) in W. gel. mittels Trichters eingebracht wird; nach Auffüllung auf 100 cem fließt aus einem seitlich angebrachten engeren kalibrierten Rohr die saure Lsg. (z. B. von Alaun) zu. Nach Durchrühren wird jede Minute das Vol. abgelesen u. die Vol./Zeitkurven konstruiert. (Recherches et Inventions 13. 78—79. März 1932.) R. K. MÜLLER.

Excelsior Feuerlöschgeräte Akt.-Ges., Berlin, *Luftreinigung* in durch Zersetzungs-Prod. von CCl_4 verqualmten Räumen, dad. gek., daß in die verqualmten Räume aliphatic, aromat., besonders heterocycl. Basen bzw. Gemische dieser Substanzen in einem oder mehreren Lösungsm., gegebenenfalls in wss. Lsg. eingespritzt oder vernebelt werden. — Die verwendeten Basen wirken im Gegensatz zu dem zu gleichem Zweck benutzten NH_3 auch im Überschuß nicht lästig. (D. R. P. 547 048 Kl. 30i vom 13/5. 1927, ausg. 4/4. 1932.) KÜHLING.

Komet-Kompagnie für Optik, Mechanik und Elektro-Technik G. m. b. H., Berlin, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus Schwefelhexafluorid. (D. R. P. 547 888 Kl. 61 b vom 22/4. 1928, ausg. 12/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York. überl. von: **George O. Curme jr.**, White Plains, New York, *Als Feuerlöschmittel und Lösungsmittel dienende, nicht brennbare Flüssigkeitsmischung*, bestehend aus Äthylendichlorid u. Tetrachlorkohlenstoff. (A. P. 1 817 893 vom 30/4. 1927, ausg. 4/8. 1931.) JOHAW.

Wilhelm Friedrich, Berlin, *Löschmittel für Ölbrände*, bestehend aus einer wss. Lsg. eines Alkalicarbonats in Verb. mit einem in der Wärme Gas abspaltenden Mittel mit oder ohne Zusatz von schaumbildenden Stoffen. Eine geeignete Lsg. besteht aus Pottasche als verseifendem Mittel u. Verb. mit K- oder Na-Bicarbonat als gasabspaltendem Mittel. Auch kann K-Carbonat mit $(NH_4)_2CO_3$ verwendet werden. (Oe. P. 127 168 vom 17/6. 1927, ausg. 10/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Robert Arnold Blakeborough und **Walter Reginald Garratt**, Brighouse, York, *Herstellung von Schaum für Feuerlöschzwecke* durch Vermischen einer sauren Lsg., z. B. $Al_2(SO_4)_3$, u. einer bas. Lsg., z. B. $NaHCO_3$, der ein Schaummittel zugesetzt wird, z. B. Saponin. (E. P. 369 012 vom 30/3. 1931, ausg. 7/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

Louis Navias, *Preßverformung feuerfester Oxyde als Isolatoren für Vakuumröhren*. 98% MgO + 2% Talk wurden mit wenig Kleister u. NH_3 mit hohem Druck durch Düsen ausgepreßt u. bei 1600° gebrannt. Der Vergleich mit Massen aus Al_2O_3 , BeO , ZrO_2 , MgO u. ThO_2 wird gezogen u. ihre Verwendbarkeit zusammen mit W-Draht erörtert. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 234—51. April 1932. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) SALMANG.

C. Benedicks und **J. Hårdén**, *Untersuchungen über die Metallüberführung bei Kontakten bzw. dafür geeignete Goldlegierungen*. Die Eigg. von Au u. Au-Legierungen als Kontaktmaterial werden untersucht; die Legierungen sind dem reinen Au überlegen; besonders gut erweist sich eine Legierung Au + 7% Pt. — Bei niedriger Stromstärke findet Metalltransport in der Richtung von der Anode zur Kathode (positiver Transport) statt, der mit steigender Stromstärke zuerst zu-, dann abnimmt; es folgt bei noch stärkerer Stromdichte Metalltransport in umgekehrter Richtung (negativer Transport). Durch den positiven Transport wird eine zentrale Erhöhung der Kathode

hervorgehoben, durch den negativen Transport seitliche Auswüchse, die besonders die Störungen bedingen. Durch starke äußere Erhitzung kann der negative Transport von einem positiven Transport abgelöst werden. — Der Metalltransport wird durch die Annahme von partiellem Schmelzen der Kontakte erklärt. (Ztschr. techn. Physik 13. 71—76. 111—17. 166—71. 1932. Stockholm, Metallograph. Inst.) LORENZ.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin, *Isolierstoffe*. Die Isolierstoffe bestehen aus einem als Träger dienenden Faserstoff u. Glimmerblättchen von geringerer als 968 qmm betragender Größe, vorzugsweise Abfall. Die Befestigung der Glimmerblättchen auf dem Träger erfolgt mittels eines geeigneten Klebstoffes, z. B. Kunstharz. (Schwz. P. 150 725 vom 4/9. 1930, ausg. 1/2. 1932. D. Prior. 10/9. 1929.) KÜLLING.

Edison Swan Electric Co. Ltd., London und **Frank Shergold**, Enfield, Middlesex, *Elektrisches Isoliermaterial*. Zur Verbesserung der isolierenden Eig. von Gegenständen aus Glas oder keramischen Stoffen oder Asbest bestreicht man diese mit einem an der Luft trocknenden isolierenden Lack oder einer Farbe oder Emaille u. läßt den Überzug ohne Anwendung von Wärme trocknen. (E. P. 367 080 vom 10/12. 1930, ausg. 10/3. 1932.) GEISZLER.

Electrical Research Products Inc., V. St. A., *Isolation von Überseekabeln*. Zur Verhütung von unerwünschten Spannungen in dem Belastungsmaterial des Kabels ordnet man zwischen den Isolierschichten eine aus polymerisierten KW-stoffen in Mischung mit natürlichen Gummisorten, z. B. Guttapercha, Balata oder Kautschuk bestehende Schicht an. (F. P. 716 993 vom 13/5. 1931, ausg. 30/12. 1931. A. Prior. 14/5. u. 29/7. 1930.) GEISZLER.

Gaston Émile Enfer, Frankreich, *Bleisammler mit Schwefelsäurefüllung*. Zur Verhinderung der Sulfatisierung des Klemmenmaterials streicht man dieses mit einer Paste ein, die aus Na_2CO_3 u. einem Mineralöl hergestellt ist. (F. P. 720 019 vom 15/7. 1931, ausg. 15/2. 1932.) GEISZLER.

Albert Chenevier, Lausanne, *Entsulfatisierung von Bleisammlerplatten*. Der Sammler wird zunächst nach Entfernung des Elektrolyten mit W. durchspült. Hierauf wird er mit der wss. Lsg. eines organ. Ammoniumsalzes, z. B. eines Tartrates oder Acetates u. eines alkal. reagierenden anorgan. Salzes, z. B. Na_2CO_3 oder NaOH gefüllt u. aufgeladen. Wenn alle Elemente gleiche Spannung besitzen, wird der Sammler entleert, mit W. ausgespült, mit Säure gefüllt u. wiederum aufgeladen. (Schwz. P. 149 196 vom 18/6. 1930, ausg. 2/11. 1931.) GEISZLER.

Jaroslav Jan Pala, Czechoslovakien, *Herstellung von Trockenelementen*. Um einen Angriff des Zinkbechers beim Erhitzen in einem Wasserbad zum Ansteifen des Elektrolyten mittels Stärke zu vermeiden, wird dieses Ansteifen gleichzeitig mit dem Überziehen der Zelle mit einer Isolierschicht verbunden, indem man die Zelle in das geschmolzene Isoliermittel taucht. Als Isoliermaterialien kommen z. B. Paraffin, Ceresin, Wachsarten oder Bitumen in Frage. (E. P. 367 698 vom 3/7. 1931, ausg. 17/3. 1932.) GEISZLER.

Radio-Akt.-Ges. D. S. Loewe, Berlin, *Elektronenröhre*. Zur Erzeugung von Ba-Dämpfen in der Röhre geht man von einer Ba-Mg-Legierung mit geringen Mg-Geh. aus, die außerhalb der Röhre durch Umsetzung einer Ba-Verb. mit Mg erzeugt wird. Man vermeidet auf diese Weise eine unerwünschte Bldg. von großen Mg-Dampfmengen, die entstehen würden, wenn man die Umsetzung in der Röhre vornähme. Die geringen in der vorgeschlagenen Legierung enthaltenen Mengen an Mg wirken dagegen günstig, indem sie bei der Erhitzung zuerst verdampfen u. als Fangstoff für die in der Röhre noch vorhandenen Gasreste dienen, so daß das Ba im prakt. vollkommenen Vakuum verflüchtigt wird. An die Stelle des Ba können auch andere Erdalkalimetalle, sowie Be oder Cs treten. Das Mg kann durch ein Metall ersetzt werden, das vor dem eigentlichen aktivierenden Metall verflüchtigt wird. Man kann z. B. eine Be-Verb. mit K umsetzen u. die erhaltene Legierung in die Röhre einführen. (F. P. 719 981 vom 11/7. 1931, ausg. 13/2. 1932. D. Prior. 17/7. 1930.) GEISZLER.

Anton Lederer, Wien, *Leuchtröhre mit Bogenentladung und Edelgasfüllung*. Neben den Edelgasen enthält die Röhre noch Alkalimetalldämpfe. Der Druck der Edelgasfüllung darf nicht größer sein als der des Alkalimetalldampfes. Das Druckverhältnis soll ungefähr 5:0,04 bis 4 betragen. Die Röhre kann mit Spannungen von 110 V u. darunter betrieben werden. (Oe. P. 126 776 vom 24/2. 1928, ausg. 10/2. 1932.) GEISZLER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektrische Entladungsröhre* zum Aussenden von Lichtstrahlen, dad. gek., daß ein Teil der Innenseite

der Wand der Entladungsröhre mit einem Spiegel versehen ist. — Zur Erzeugung von ultravioletten Strahlen gibt man Hg in die Röhre. Als Spiegelmaterial kommen dann nicht Amalgame bildende Metalle, wie Cr, Ni oder Al in Frage. Durch die spiegelnde Schicht wird eine Konzentrierung der erzeugten Strahlen erreicht, wodurch die akt. Wrkg. der Bestrahlung erhöht wird. (Schwz. P. 151 073 vom 24/12. 1930, ausg. 16/2. 1932. Holl. Prior. 12/2. 1930.) GEISZLER.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin (Erfinder: Mendel Osnos, Berlin), *Anordnung zum Erhitzen der Anoden von Vakuumröhren durch Induktionsströme*, dad. gek., daß der Glaskörper zusammen mit der zugehörigen Wechselstromspule in ein kühlendes Ölbad getaucht wird. — Eine zu starke Erhitzung des Glaskörpers soll vermieden werden. (D. R. P. 547 922 Kl. 21g vom 1/7. 1930, ausg. 30/3. 1932.) GEISZLER.

Soc. La Radiotechnique, Paris, *Verfahren zur Herstellung des Kernes einer durch Netzstrom heizbaren Kathode für Elektronenröhren* aus einer hitzebeständigen metall. Seele, einer fest auf ihr haftenden Umkleidung aus hitzebeständigem Isolierstoff mit niedrigerem F. als die Seele u. einer darüber angeordneten Bedeckung aus einem für Elektronenaussendung geeigneten Stoff von niedrigerem F. als die Umkleidung, darin bestehend, daß die Seele in den anfänglich pulverförmigen, zur Umkleidung bestimmten Stoff eingebettet u. dann auf den F. dieses Stoffes erhitzt wird. — Die Seele kann z. B. aus einer Ni-Cr-Legierung, die isolierende Zwischenlage aus Ni-Cr-Oxyd bestehen, während die Elektronen emittierende Kathode durch eine schraubenförmige Bewicklung mit einem oxydbedeckten Draht aus einer Ni-Cr-Legierung gebildet wird. (D. R. P. 547 289 Kl. 21g vom 16/11. 1927, ausg. 22/3. 1932. F. Prior. 26/11. 1926 u. 5/7. 1927.) GEISZLER.

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Co., Baden, Schweiz, *Anode für Quecksilberdampfgleichrichter, insbesondere Großgleichrichter*, dad. gek., daß sie aus einem von Hg angreifbaren, Wärme u. Elektrizität besser als Fe leitenden Metall besteht, dessen Oberfläche nach erfolgter fertiger Bearbeitung, wenigstens soweit sie dem fl. oder dampfförmigen Hg ausgesetzt ist, mit einem Chromüberzug versehen ist. — Man verwendet z. B. verchromte Anoden aus Cu oder Ag. (D. R. P. 547 818 Kl. 21g vom 23/2. 1928, ausg. 2/4. 1932.) GEISZLER.

V. Anorganische Industrie.

Raymond F. Bacon, Bronxville, *Gewinnung von Schwefel aus Röstgasen*. Geeignete Erze werden bei erhöhter Temp. in Ggw. eines Luftüberschusses geröstet, so daß SO₂ enthaltende Gase erhalten werden. Zur Anreicherung des SO₂-Geh. wird in diesen Gasen S verbrannt. Die so erhaltenen Gase werden zur Gewinnung von elementarem S mit Red.-Mitteln behandelt. Die Verbrennung des zusätzlichen S bewirkt die Verringerung des O-Geh. der Gase, so daß einerseits prakt. der gesamte S gewonnen u. andererseits die Kondensation des S erleichtert wird. (A. P. 1 852 637 vom 9/5. 1927, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

Harry N. Holmes, Oberlin, *Herstellung eines Katalysators für die Oxydation von Schwefeldioxyd*. Es werden Lsgg. eines V-Metallates mit Metallsalzlsgg. — ausgenommen solche der Alkalimetalle — vermischt, so daß ein Nd. des entsprechenden Metallates erhalten wird. Dieser Nd. wird mit der Lsg. eines solchen Metallsalzes peptisiert, welches mit Silicatlsgg. Ndd. bildet. Zu dem peptisierten Metallat wird sodann eine Silicatlg. gegeben; auf diese Weise wird eine gleichmäßige Verteilung des Metallates sowie des gefüllten Silicates durch die gesamte M. erzielt. Beispiel: Man stellt zunächst folgende 3 Lsgg. her: 1. Eine KVO₃-Lsg. mit einem Geh. von 0,091 g V je ccm. 2. 100 g FeCl₃·6 H₂O werden in 200 ccm W. gel. 3. 100 ccm handelsüblicher Na-Silicatlg. (D = 1,375) werden mit W. auf 1 Liter verd. 54 ccm der Lsg. 1 werden sodann in 276 ccm W. gebracht u. darauf 180 ccm der Lsg. 2 hinzugegeben. Die Mischung wird solange geschüttelt, bis der zuerst gebildete Nd. völlig peptisiert ist. 283 ccm der peptisierten Ferrivanadatlg. werden hierauf langsam unter Rühren in 1 Liter der Lsg. 3 gegeben. Der gebildete Nd. setzt sich im Verlauf mehrerer Stdn. ab. Er wird abfiltriert u. langsam getrocknet. (A. P. 1 852 207 vom 7/1. 1930, ausg. 5/4. 1932.) DR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Julius Söll**, Frankfurt a. M.-Schwanheim, und **Fritz Schnell**, Frankfurt a. M.-Griesheim, *Trennen von Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid*. Ein diese Stoffe enthaltendes Gas wird auf zwischen 5 u. —50° liegende Temp. gekühlt. Der HF wird auf diese Weise prakt.

vollständig kondensiert. (A. P. 1 851 652 vom 28/5. 1931, ausg. 29/3. 1932. D. Prior. 31/1. 1928.) DREWS.

Hans Harter, Würzburg, *Abscheidung von Reaktionsprodukten, insbesondere von Ammoniak aus Gasgemischen* bei hohem Druck bzw. hohen Ammoniakkonz. durch Kondensation mittels gewöhnlicher W.-Kühlung u. darauffolgender Tiefkühlung, 1. dad. gek., daß die weitgehende Verflüssigung des NH_3 in einer Mehrzahl hintereinander geschalteter Rohrschlangen mit W.-Kühlung durchgeführt wird, wobei das in jeder Rohrschlange abgeschiedene NH_3 sofort aus dem Gastrom entfernt u. in einen gemeinsamen Sammelbehälter abgeleitet wird, u. das dem Tiefkühler zugeführte Kältemittel die Rohre des Verdampferteils allseitig in gleichmäßig dünner Schicht umspült, an demselben nach unten fließt u. dabei vollständig verdampft, wobei die gleichmäßige Verteilung des Kältemittels in dünner Schicht auf die einzelnen Kühlrohre u. die restlose Verdampfung desselben durch Anordnung mehrerer Verteilungsteller mit durch düsenförmige Einsätze gebildeten Ringspalten u. von Ablaufblechen unmittelbar vor jedem Zwischenteller bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß das unter Druck abgeschiedene NH_3 im Tiefkühler entspannt u. als Kälteerzeuger verwendet wird. — 1 weiterer auf die Vorr. bezüglicher Anspruch. (D. R. P. 548 963 Kl. 12 k vom 4/2. 1928, ausg. 21/4. 1932.) DREWS.

Louis Jean Alexis Marmier, Lille, *Katalytische Oxydation von Ammoniak*. Die verwendete Kontaktmasse besteht aus einem porigen hitzebeständigen puzzolanartigen Material bzw. Trass, auf welches ein oder mehrere fein verteilte Metalle oder deren Oxyde aufgebracht sind. Die äußeren Flächen des Trägerstoffes weisen eine höhere Konz. des Katalysators auf. (E. P. 369 154 vom 5/10. 1931, ausg. 7/4. 1932. Belg. Prior. 4/11. 1930.) DREWS.

Edouard Urbain, Paris, *Herstellung von Phosphor oder Phosphorsäure* durch Red. natürlicher, saure Flußmittel nicht in genügender Menge enthaltender Tricalciumphosphate im Gebläseschachtelofen mittels Kohle unter Zusatz von sauren Tonerdesilicatlflußmitteln u. Anwendung h. Gebläsewindes, 1. dad. gek., daß Phosphat u. Kohle zusammen in Form harter, durch Verkokung eines innigen Gemisches aus gemahlenem Phosphat u. koksbildender Kohle erzeugter Stücke in den Ofen eingeführt werden, während das saure Flußmittel in Form gewöhnlicher gebrannter Ziegelsteine etwa der Zus. $5 \text{ SiO}_2 : 1,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ für sich in der erforderlichen Menge in den Ofen eingeführt wird, derart, daß die Umsetzung im wesentlichen erst beim Schmelzen des Flußmittels in der h., unmittelbar über den Düsen befindlichen Schmelz- u. Rk.-Zone bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß man kontinuierlich mit der Beschickung eine solche Menge Ferrophosphor in den Ofen einführt, daß sich im unteren Teil dieses unter der fl. Schlacke ein Bad fl. Ferrophosphors bildet, u. daß man diesen von Zeit zu Zeit teilweise für sich absticht u. mit der frischen Beschickung erneut wieder in den Ofen einführt. (D. R. P. 548 788 Kl. 12 i vom 7/10. 1930, ausg. 18/4. 1932.) DREWS.

Chemical Construction Corp., Charlotte, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, *Herstellung von Phosphorsäure aus Phosphaten*. Die zerkleinerten Phosphatgesteine werden in einem Mischgefäß unmittelbar mit h. H_2SO_4 von 50°Bé versetzt, wobei zunächst das gesamte, im Phosphat vorhandene F in Form von HF entweicht; letzteres wird in einem Waschturm absorbiert. Der entstandene Schlamm wird in Bewegung gehalten u. zur Erzielung der gewünschten Konsistenz mit einer schwachen Lsg. von H_3PO_4 versetzt. Schließlich wird die H_3PO_4 von der Mischung abgetrennt. (A. P. 1 851 179 vom 25/2. 1930, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

G. Tabourin, Narbonne, *Herstellung von löslichen Phosphaten*. Naturphosphate werden bei hoher Temp. in Drehöfen mit SiO_2 zur Rk. gebracht. Das entstandene P_2O_5 wird abgesaugt, kondensiert u. zu H_3PO_4 gel., welche mit Kalkmilch in ein Gemenge von Mono- u. Dicalciumphosphat übergeführt wird. Zu diesem Gemisch gibt man nach dem Zerkleinern die aus dem Ofen erhaltene Schlacke. (Belg. P. 356 774 vom 20/12. 1928, Auszug veröff. 25/6. 1929.) DREWS.

Gebr. Borchers A.-G., Goslar (Erfinder: **Georg Günther Reissaus**, Goslar), *Gewinnung von Borsäure in fester Form* durch Umsetzung von Na-Tetraborat bzw. dessen Hydraten oder Na-Borate enthaltenden Erzen mit der erforderlichen Menge H_2SO_4 , dad. gek., daß die Umsetzung unterhalb 33° in Ggw. einer solchen Menge W. erfolgt, daß das entstandene Na_2SO_4 gel., die Borsäure dagegen ungel. bleibt. (D. R. P. 549 723 Kl. 12 i vom 23/8. 1930, ausg. 30/4. 1932.) DREWS.

Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Västerås, Schweden, *Regenerierung von Kohlensäure enthaltenden Kohlenoxydgasen mittels fein verteilter Kohle* bei

hoher Temp., derart, daß die Gasmischung mit der Kohle in einen Raum eingeführt wird, in dem eine so hohe Temp. aufrechterhalten wird, daß die CO₂ ganz oder teilweise in CO umgesetzt wird, 1. dad. gek., daß die erforderliche Wärme ganz oder zum Teil mittels elektr. Energie an einer größeren Anzahl im Rk.-Raum verteilter Punkte erzeugt wird. — 7 weitere Ansprüche. (D. R. P. 549 647 Kl. 12 i vom 7/10. 1930, ausg. 29/4. 1932.) DREWS.

Asahi Kenshoku Kabushiki-Kaisha, Osaka, *Regenerieren von kaustischen Alkali enthaltenden Abfallaugen*. Man läßt die Lauge durch eine Membran in W., dem geringe Alkalimengen zugesetzt wurden, dialysieren. Die Fl. fließen in vertikaler Richtung auf jeder Seite der Membran im Gleich- oder im Gegenstrom. Die Gesamtsumme der Drucke der auf beiden Seiten mit der Fl. in Berührung stehenden Membran wird gleich oder annähernd gleich gehalten. Die Geschwindigkeitsdifferenz der Fl. wird so geregelt, daß der osmot. Druck auf die Membran ausgeglichen ist. (E. P. 368 783 vom 9/12. 1930, ausg. 7/4. 1932. Japan. Prior. 17/12. 1929.) DREWS.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Michigan, *Herstellung von teilweise entwässertem Calciumchlorid*. Ein Gemisch von CaCl₂·H₂O u. der bei der Herst. derselben erhaltenen Mutterlauge wird gekühlt u. mechan. zerkleinert. Die erhaltenen Teilchen werden an der Luft zu Ende gekühlt, wobei durch Selbstverdampfung des W. eine oberflächliche Entwässerung des Prod. eintritt. (A. P. 1 852 303 vom 6/11. 1928, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Midland, *Herstellung von hydratischem Calciumchlorid*. Ein hydrat. CaCl₂, dessen W.-Geh. geringer ist, als der Formel CaCl₂·2H₂O entspricht, wird erhalten, wenn man eine CaCl₂-Lsg. bis zur Bldg. eines Krystalschlammes eindampft, welcher CaCl₂·H₂O enthält, u. sodann mittels Kühlwalzen o. dgl. in Schuppenform überführt. (A. P. 1 851 309 vom 2/3. 1929, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Midland, *Gewinnung von schuppenförmigen festen gemischten Chloriden des Calciums und Magnesiums aus Lösungen*. Die entsprechende Lsg. wird bis zur Abscheidung eines Krystalschlammes eingeengt, welcher sodann zwecks weiterer Verfestigung gekühlt wird. (A. P. 1 851 308 vom 5/11. 1928, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Cyril B. Clark**, Scarsdale, *Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid*. Bei oberhalb 850° liegenden Temp. leitet man HCl-Gas u. S-Dampf über ein Gemisch von Tonerde enthaltendem Material u. Kohle. Hierbei spielt sich folgende Rk. ab: Al₂O₃ + 3C + 3S + 6HCl = 2AlCl₃ + 3H₂S + 3CO. An Stelle von S kann CS₂ oder SO₂ benutzt werden. In diesem Falle verläuft die Rk. z. B. folgendermaßen: Al₂O₃ + 9C + 3SO₂ + 6HCl = 2AlCl₃ + 9CO + 3H₂S. (A. P. 1 851 272 vom 8/11. 1927, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Cyril B. Clark**, Scarsdale, *Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid*. Man läßt auf tonerdehaltiges Material in Ggw. von C-haltigen Stoffen u. S enthaltenden Prodd. bei erhöhter Temp. gasförmigen HCl einwirken. Die C-haltigen Stoffe werden in beträchtlichem Überschuß gegenüber der theoret. benötigten Menge benutzt, so daß durch deren Verbrennung unter Beimengung von zusätzlichem O₂ die für die Rk. erforderliche Hitze erzeugt wird. (A. P. 1 851 273 vom 27/3. 1928, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albert Auerhahn** und **Otto Eisenhut**, Heidelberg), *Elektrolytische Herstellung von Mercurisulfatlösung*, dad. gek., daß man die Auflösung in gleichmäßig bewegter H₂SO₄ vornimmt u. hierbei die an der Hg-Anode vorbeiströmende Säuremenge derart einstellt, daß die Anode dauernd ein glattes, metallartiges Aussehen behält. (D. R. P. 544 387 Kl. 12 n vom 26/3. 1930, ausg. 17/2. 1932.) DREWS.

Nichols Engineering and Research Corp., New York, übert. von: **Henry J. Hartley**, Hastings-on-Hudson, *Verarbeiten von Fullererde o. dgl.* Die Erde wird mit einer flüchtigen Fl. durchfeuchtet, welche beim Erhitzen Porenbildg. hervorruft. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von Fullererde u. 55% W. auf Temp. von ca. 500—1500° F. Auf gleiche Weise wird die Regenerierung erschöpfter Fullererde vorgenommen. (A. P. 1 851 627 vom 16/4. 1929, ausg. 29/3. 1932.) DREWS.

Nichols Engineering and Research Corp., New York, übert. von **George Glen Brockway**, Warren, *Regenerieren von Entfärbungstoffen*. Zur Entfärbung von Öl verwendete Filterstoffe werden zunächst vom größten Teil des darin etwa noch enthaltenen Öles befreit, mit einer wesentlichen Menge verhältnismäßig groben Materiales,

z. B. körniger Fullererde, gemischt u. dann in Ggw. eines Luftüberschusses in einem Röstofen auf ca. 800—1150° F. erhitzt. Hiernach wird das zugesetzte körnige Material von dem feinen Ausgangsmaterial getrennt. Die zugesetzte Fullererde stammt zweckmäßig aus dem Perkolationsprozeß der Ölfiltration. (A. P. 1 852 603 vom 16/10. 1928, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

Filtrol Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Walter S. Baylis**, Los Angeles, *Regenerieren von gebrauchtem aktivem Ton*. In einen die Tonteilchen enthaltenden Luftstrom leitet man eine geeignete Säure u. W.-Dampf ein. (A. P. 1 823 230 vom 3/1. 1928, ausg. 15/9. 1931.) DREWS.

Filtrol Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Walter S. Baylis**, Los Angeles, *Regenerieren von Absorptionston*. Der zur Entfärbung von Ölen verwendete Ton wird unter Luftzutritt u. unter Röhren geröstet, bis die C-haltigen Stoffe in der Hauptsache beseitigt sind. Der Ton darf hierbei nicht sintern. Alsdann wird der Ton mit W. u. 1—4% H₂SO₄ unter Erwärmung auf ca. 100° zu einer schlammartigen M. angerührt. (A. P. 1 810 155 vom 10/4. 1928, ausg. 16/6. 1931.) DREWS.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Charles K. Parker**, Richmond, und **F. A. Bent**, Berkeley, *Regenerieren von Entfärbungston*. Durch Behandlung der ausgebrauchten Entfärbungstone mit W.-Dampf u. Luft wird eine Dest. u. Carbonisierung der vorhandenen KW-stoffe bewirkt. Die Verunreinigungen werden alsdann mittels einer endothermen Rk. in Ggw. von W.-Dampf beseitigt, ohne daß jedoch der Ton hierbei wesentliche Mengen Bindungswasser verliert. Man läßt den W.-Dampf bei Temp. von 950—1150° F einwirken. Dest. u. Carbonisierung können auch in Ggw. von inerten Gasen bei Temp. von 750—950° F erfolgen. (A. P. 1 806 020 vom 22/8. 1927, ausg. 19/5. 1931.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Shoichiro Nagai und **Kei-ichi Akiyama**, *Untersuchungen über die Synthese von Calciumsilicaten*. I. (Vgl. C. 1931. II. 1839. 1932. I. 1768.) Bei der Erhitzung gleicher Mole CaCO₃ u. SiO₂ bildete sich zuerst 3 CaO · 2 SiO₂ bei 900—1100°, das bei 1200—1400° in 2 CaO · SiO₂ überging. Dann bildete sich CaO · SiO₂ quantitativ. CaO · SiO₂ ist sehr schwach hydraul. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 471 B—73 B. Dez. 1931. Tokyo, Japan, Univ.) SALMANG.

Donald M. Burmister, *Der Betonfließtrog*. Die Plastizität von Beton wird durch Bewegung in einem Trog von bekannten Abmessungen gemessen. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 31. Part II. 554—75. 1931. New York, Columbia Univ.) SALM.

Vespermann, *Vergleich von neuzeitlichen starren und nachgiebigen Straßenbauweisen*. Ausführliche krit. Betrachtung der beiden Bauweisen hinsichtlich Verh. in Laboratorium u. Praxis. (Asphalt u. Teer 32. 25—28. 50—54. 77—78. 13/1. 1932.) CONS.

Irma Rhode und **Hermann Harkort**, *Mikroskopische Untersuchung keramischen Rohmaterials und gebrannter Erzeugnisse, eine Hilfe in der Fabrikkontrolle*. Anweisungen zur Verwendung des Mkr. zur keram. Unters. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 179—87. März 1932. Charlottenburg, Deutschl.) SALMANG.

Ch. Meurice, *Beitrag zur Kenntnis des wahren Erweichungspunktes von kieselsäuretonerdehaltigen Produkten*. (Vgl. C. 1930. II. 1269.) Vf. bestimmt durch Messung der maximalen Ausdehnung unter Berücksichtigung der Ausdehnung des App. den Erweichungspunkt von 50 SiO₂-Al₂O₃-haltigen Materialien (mit 1—40% Al₂O₃). Der wirkliche Erweichungsbeginn ist maximal gleich dem Punkt der äußersten Ausdehnung. (Ind. chim. Belge [2] 3. 112—16. März 1932.) R. K. MÜLLER.

R. W. Ellison, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Tonerde in Tonen*. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß der Glühverlust dem SiO₂-Geh. der Tonsubstanz proportional ist. Letzterer läßt sich also aus dem Glühverlust errechnen. Fügt man der Summe von Glühverlust, SiO₂, der zu bestimmenden Menge von Fe₂O₃, die als bekannt vorausgesetzte Menge der Flußmitteloxyde hinzu, so ergibt sich der Geh. an Al₂O₃ als Differenz gegen 100. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 188—90. März 1932. Los Angeles, Cal. Vitrefax Corp.) SALMANG.

Th. Schumann, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure im Ton*. Der gepulverte Ton wird nach Erhitzen auf 800° in Perkolatoren ausgelaugt u. im Auszug H₂SO₄ wie üblich bestimmt. (Sprechsaal 65. 240. 31/3. 1932. Heisterholz, Schütte A.-G.) SALMANG.

G. Baire, *Schnellbestimmung der Kieselsäure, der Tonerde und des Eisenoxys in Zementrohmehlen*. 4 g M. werden gegläht u. 1 g mit wenig W. u. Eisessig erhitzt, mit h.

W. verd. u. HNO₃ bis zur Entfärbung zugegeben. Die ausgeschiedene SiO₂ wird abfiltriert u. bestimmt. Im Filtrat läßt sich die Summe von Al₂O₃ u. Fe₂O₃ bestimmen. In einer zweiten Probe von 1 g macht man einen H₂SO₄-Aufschluß, reduziert mit Zn, verd., verhütet die Oxydation durch Zugabe von NaHCO₃ u. titriert Fe mit KMnO₄. Beide Unterss. können in 2 Stdn. gemacht werden. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 464 bis 466. März 1932. Boulogne-sur-mer, Lab. de la société des ciments franc.) SALM.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul (Erfinder: **Rudolf Zellmann, Radebeul**), *Herstellung keramischer Farben*, dad. gek., daß in koll. SiO₂ Metalle oder Metallverb. in koll. Form eingeführt u. die erhaltenen Mischungen getrocknet u. gegläht werden. (D. R. P. 502 229 Kl. 22 f vom 21/7. 1925, ausg. 29/4. 1932.) DREWS.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul (Erfinder: **Rudolf Zellmann, Radebeul**), *Herstellung keramischer Farben* aus Metallen bzw. Metallverb. unter Verwendung von koll. SiO₂ als Schutzkolloid gemäß D. R. P. 502 229, dad. gek., daß man die erhaltenen Farben nach Entfernung vorhandener Elektrolyte auf Temp. oberhalb 1000° erhitzt. (D. R. P. 549 666 Kl. 22 f vom 15/5. 1926, ausg. 29/4. 1932. Zus. zu D. R. P. 502 229; vorst. Ref.) DREWS.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul (Erfinder: **Rudolf Zellmann, Radebeul**), *Herstellung keramischer Farben* gemäß D. R. P. 502 229, dad. gek., daß an Stelle der koll. SiO₂ koll. Zinnsäure verwendet wird. (D. R. P. 549 665 Kl. 22 f vom 5/12. 1925, ausg. 29/4. 1932. Zus. zu D. R. P. 502 229 vorvorsteh. Ref.) DREWS.

Tadeusz Rychłowski, Polen, *Schutz keramischer Gegenstände gegen die schädliche Wirkung von Kalk und Mergel*. Die keram. Massen werden in noch warmem Zustande in verd. H₂SO₄ eingetaucht, zwecks Umwandlung des CaO in CaSO₄. (Poln. P. 12 277 vom 4/7. 1928, ausg. 10/9. 1930.) SCHÖNFELD.

Charles W. Parks, Wilmington, V. St. A., *Färben von Tonerzeugnissen*. Die zu färbenden Stoffe werden auf 1000—1100° erhitzt, dann wird die Heizung abgestellt, die Heizkammer verschlossen bzw. die Stoffe in eine verschließbare Kammer gebracht, die Kammer mit einem brennbaren Gase gefüllt u. das Gut entweder in dieser Atmosphäre vollständig abgekühlt oder nach teilweisem Abkühlen das brennbare Gas mit einem inerten Gas verd. (A. P. 1 848 743 vom 3/5. 1930, aus. 8/3. 1932.) KÜHL.

Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, Verfahren zum Trocknen von Schlammrohstoffen, z. B. von Zementrohschlamm, dad. gek., daß h. Abgase zur unmittelbaren Einw. auf die einzudickende Schlammfl. gebracht werden, indem fortlaufend Schlammfl. in den Bereich des Abgasstromes gebracht wird. Evtl. wird der eingedickte Schlamm in noch h. Zustände abgeführt, zum Zwecke, einem Brennofen zur Nachverarbeitung aufgegeben zu werden. Evtl. wird die Schlammfl. durch eine Filtereinrichtung geleitet, ehe sie in den Bereich des Abgasstromes gebracht wird. Zweckmäßig wird der Schlamm, nachdem er aus dem Abgasstrom abgeleitet ist, in h. Zustände einer Filtereinrichtung zugeführt. Die Vorr. ist eingehend beschrieben. (Schwz. P. 150 559 vom 7/10. 1930, ausg. 16/1. 1932. D. Prior. 21/12. 1929, 3/6. u. 16/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

Hugo Schwartzkopff, Berlin, Aufbereitung von Hochofen- und anderen porösen Schlacken als Betonzuschlag, dad. gek., daß die Schlacken in körnigem Zustand mit Ton, der wie sonst zur Ziegelherst. aufbereitet wird, vermischt werden, die Mischungen zu Kugeln oder ähnlichen Formlingen gepreßt u. dann unter Sintertemp. gebrannt werden, worauf die Zerkleinerung auf Splitt erfolgt. — Das Brennen kann z. B. im Schachtofen erfolgen. (D. R. P. 545 681 Kl. 80b vom 4/2. 1931, ausg. 4/3. 1932.) KÜHLING.

Soc. d'Exploitations Industrielles (Procédés Richir), Frankreich, Wiederherstellen von Stein-, Marmor- und Betongegenständen. Die durch atmosphär. oder andere Einw. beschädigten Gegenstände werden, gegebenenfalls wiederholt, mit Lsgg. von kieselfluorwasserstoffsäuren Metallen, vorzugsweise ZnSiF₆, PbSiF₆ oder CuSiF₆, eingerieben, dann mit konzentrierteren Lsgg. eines oder mehrerer dieser Salze, denen ein aluminöses, chromöses o. dgl. Pulver zugesetzt ist, behandelt u. schließlich mittels Paraffin enthaltendem Erdwachs geglättet. (F. P. 719 332 vom 1/7. 1931, ausg. 4/2. 1932. Belg. Prior. 3/7. 1930.) KÜHLING.

Annie E. Weinfeld, übert. von: Annie Dugan, Chicago, V. St. A., Steinersatz, bestehend aus 45% geglähtem u. feinst gemahlenem Kalkstein, 28% Portlandzement, 27% Gips u. gegebenenfalls einem geeigneten Farbstoff. Das Erzeugnis dient zum Ausbessern von Steinflächen. (A. P. 1 846 589 vom 28/6. 1930, ausg. 23/2. 1932.) KÜH.

John Peake Spratling, London, *Bodenbeläge*. Gemische von 75 bis 85 Tln. Sand, von denen etwa 10% durch Asche ersetzt sein können, u. 3 bis 10% Ton werden getrocknet u. in 11 bis 15 Teile h. Bitumen eingerührt. Die Erzeugnisse werden k. oder w. auf den zu bedeckenden Flächen ausgebreitet u. festgewalzt. (E. P. 367 161 vom 6/2. 1931, ausg. 10/3. 1932.) KÜHLING.

Otto Schaub, Biel, Schweiz, *Straßenbelag*. Bei der Herst. von Straßenbelägen aus mineral. Füllstoffen u. Kaltasphalt oder Kaltteer wird den als Füllstoffen verwendeten Gemischen von Sand u. Kies gepulverter natürlicher oder künstlicher Asphalt zugesetzt. Es wird eine bessere Umhüllung der mineral. Bestandteile erzielt als bei den bekannten Methoden. (Schwz. P. 149 341 vom 18/6. 1930, ausg. 2/11. 1931.) KÜHLING.

Sam E. Finley, Atlanta, V. St. A., *Straßenbelag*. Die Einzelbestandteile von Steinklein oder ähnlichen Füllmitteln werden in einer Mischtrommel o. dgl. in erhittem Zustand nacheinander mit einer Schicht eines bei gewöhnlicher Temp. festen Bitumens u. dann mit einem bei gewöhnlicher Temp. fl. Stoff von im übrigen ähnlichen Eigg., z. B. Leuchtöl, überzogen. Die Erzeugnisse verkleben nicht beim Aufbewahren oder Verarbeiten. Zwecks Herst. des Straßenbelages werden sie auf dem Straßengrund ausgebreitet u. festgewalzt. Die Beläge sind sehr widerstandsfähig gegen mechan. Einww. u. wasserdicht. (A. P. 1 845 405 vom 2/12. 1931, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Frank T. Shutt, *Einige kanadische Beiträge zur Agrikulturwissenschaft. Eine Besprechung gewisser abseits liegender Arbeiten der chemischen und landwirtschaftlichen Untersuchungen, die von den Laboratorien der Versuchsfarmen in Kanada durchgeführt wurden*. Zusammenfassende Darst. über die wichtigsten Arbeiten seit 1886. Züchtung des Marquisweizens (frühere Reife). Unterss. über die Veränderungen des Bodennstickstoffvorrates u. Einführung des Kleeanbaues. Unterss. über die Veränderung des Proteingeh. der Gräser führten zu einem neuen Weidesystem mit häufigem Wechsel zwecks besserer Nährstoffausnutzung. (Canadian Chem. Metallurgy 16. 34—35. Febr. 1932. Ottawa.) W. SCHULTZE.

W. Zielstorff und **A. Keller**, *Vergleichende Untersuchungen zwischen Heißmist und Kaltmist*. Der Verlust an Trockenmasse betrug bei der Bereitung von Heißmist 29,6%, bei Kaltmist nur 5,7%. Verluste an Gesamt-N bei Heißmist 7,9%, bei Kaltmist $\pm 0\%$. Während der Amid- u. Ammoniakstickstoff nach der Vergärung beim Heißmist um 8,9% zugenommen hatte, betrug diese Zunahme beim Kaltmist 105,9%. In Felddüngungsvers. schnitt der Kaltmist am besten ab. (Landwirtschl. Jahrbch. 75. 449—65. 1932. Königsberg, Univ.) W. SCHULTZE.

Paul Ehrenberg, *Stalldünger und Gründüngung*. Die verschiedene Bedeutung einer Stallmistdüngung für leichte u. schwere Böden. Zweckmäßige Pflege u. Lagerung des Stalldüngers u. dessen Gewinnung durch Einstreuzusätze, Tief- oder Flachstallung. Die Frage, ob Stalldünger oder Gründüngung angebracht ist, wird für zahlreiche Fälle eingehend besprochen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 11. 49—76. Febr. 1932. Breslau.) W. SCHULTZE.

O. Lemmermann und **W. Jessen**, *Über die Bedeutung einiger Vegetationsfaktoren für die Ertragsfähigkeit verschiedenartiger Böden*. Gefäßverss. mit Glassand, leichten, mittleren u. schweren Böden, die in Beschaffenheit u. Fruchtbarkeitszustand große Unterschiede aufwiesen, ergaben bei reichlicher W.- u. Nährstoffzufuhr u. gleichem Rk.-Zustand gleich hohe Erträge. Etwa noch positiv oder negativ wirkende Fruchtbarkeitsfaktoren (Ermüdungsstoffe, Toxine, Schwermetalle usw.) können deshalb bei Gefäßverss. nur von untergeordneter Bedeutung sein. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 11. 76—89. Febr. 1932. Berlin-Dahlem, Landw. Hochsch.) W. SCHULTZE.

Warren B. Mack und **Alden P. Tuttle**, *Die Zusammenhänge zwischen Düngerbehandlung, Bodenfeuchtigkeit und Pflanzenertrag*. Künstliche Düngung beeinflusste die Bodenfeuchtigkeit nicht, wohl aber größere Stalldünggaben. Veränderungen in der Bodenfeuchtigkeit beeinflussten den Pflanzenertrag oft in höherem Maße als die künstlichen Düngemittel. (Journ. amer. Soc. Agronomy 24. 182—202. 30/3. 1932. Pennsylvania Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

Hans Egnér, *Die Löslichkeit von Phosphat im Boden und in Düngemitteln*. Vortrag. (Kunigl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 70. 1227—33.) WILLSTAEDT.

E. Ungerer, *Die Bildung von Calciumacetatgel in Boden- und Tonsuspensionen durch Austauschreaktion*. Trockener Boden wird im Reagensglas mit alkoh. Kaliumacetatlg. geschüttelt. Die im Boden vorhandenen austauschfähigen Ca-Ionen reagieren unter Bldg. eines Ca-Acetatgels. Je nach dem Geh. des Bodens an austauschfähigem Ca bleibt das Gel nur einige Stdn. oder bis zu 24 Stdn. u. länger steif u. beständig. Es ließen sich bereits austauschfähige Ca-Mengen von 0,03% nachweisen. Böden, in welchen vorher durch Auswaschen mit NaCl die austauschfähigen Ca-Ionen entfernt wurden, zeigten keine Rk. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 24. 31—33. 1932. Breslau, Univ.)

W. SCHULTZE.

E. Ungerer, *Die Abhängigkeit des Basenumtausches mit Permutiten von der Natur des Anions*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1931. II. 110.) Austauschverss. mit Kalisalzen an Ca-Permutit, der durch Umsetzung von Na-Permutit mit CaCl_2 dargestellt wurde. Die absorptionsverstärkende Wrkg. der Anionen nimmt in folgender Reihe zu: $\frac{1}{4} \text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{CH}_3\text{COO} > \frac{1}{2} \text{CrO}_4 > \frac{1}{2} \text{SO}_4 > \text{Cl}, \text{NO}_3 > \text{ClO}_3 > \text{J} > \text{CNS}$. In einer A.-W.-Mischung von 60 Gew.-% war der Anioneneinfluß nicht mehr nachweisbar. Verss. mit Ag.-u. Ba-Salzen zeigen, daß der Anioneneinfluß bei schwach hydratisierten Kationen erheblich geringer ist. Vf. vermutet, daß der Anioneneinfluß ein Dehydratationseffekt ist. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 23. 353—62. 1932. Breslau, Univ.)

W. SCHULTZE.

Sante Mattson, *Gesetze über das Verhalten der Bodenkolloide*. VII. *Proteine und proteinhaltige Komplexe*. (VI. vgl. C. 1932. I. 1287.) Es wird das elektrokinet. u. chem. Verh. reiner Proteine zu positiven u. negativen AgCl -u. BaSO_4 -Solen untersucht. Darst. von Komplexverb. der Proteine mit Fe.-u. Al-Hydroxyd, Humussäure, Bentonit u. Kieselsäure. Die Zus. der isoelekt. Komplexe wird bestimmt. Der stöchiometr. Aufbau u. die Natur dieser Verb. wird eingehend besprochen. (Soil Science 33. 41—72. Jan. 1932. New Jersey, Agricult. Exp. Stat.)

W. SCHULTZE.

W. Hoffmann, *Ultrafilter*. (Vgl. C. 1932. I. 1937.) Hinweis auf die Verwendungsmöglichkeit von Membran-, Cella- u. Ultrafeinfiltern für bodenkundliche Arbeiten. So läßt sich z. B. die zeitraubende Operation der Kieselsäureabscheidung vermeiden, indem man nach dem HCl-Aufschluß die Lsg. verd. u. sofort durch ein Membranfilter filtriert. Die geringe Menge an gel. SiO_2 , welche das Filter passiert, macht nicht mehr als 0,03—0,05% aus u. hat auf die nachfolgende CaO -, P_2O_5 - u. K_2O -Best. keinen Einfluß. Mit Ultrafeinfiltern von kleinster Porengröße gelang es Vf., kolloidal gel. Humussäuren zu filtrieren. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 24. 33—38. 1932. Bremen, Moorvers.-Stat.)

W. SCHULTZE.

H. Niklas und **H. Poschenrieder**, *Die Ausführung der Aspergillusmethode zur Prüfung auf Kali*. (Vgl. C. 1932. I. 864.) Nach Abschluß der vielseitigen Unterr. wird eine übersichtliche Zusammenfassung der Ergebnisse gebracht. Für die Auswertung der Mycelgewichte gelten folgende Grenzzahlen: unter 1,3 g unbedingt bedürftig, 1,3—1,9 g bedingt bedürftig, über 2,0 g nicht oder schwach bedürftig. (Ernährung d. Pflanz 28. 86—88. 1/3. 1932. Weihenstephan.)

W. SCHULTZE.

Adolf Reifenberg, *Die kataphoretische Bestimmung der Düngebedürftigkeit von Böden*. (Vgl. C. 1931. II. 2047.) P_2O_5 - u. K_2O -Best. durch Kataphorese einer 5%ig., mit $\frac{1}{500}$ -n. Na(OH) hergestellten Bodensuspension. P_2O_5 wurde nur im Anodenschenkel gefunden, ebenso die kolloidchem. gebundene K_2O -Menge, die den größeren Anteil ausmacht, während kleinere Mengen elektrolyt. gespalten wurden u. an die Kathode wanderten. Der Vergleich mit der NEUBAUER-Methode lieferte in den extremen Fällen gute Übereinstimmung. Mangels ausreichender Daten ließen sich für die Kataphoresemethode noch keine Grenzzahlen aufstellen. Die Werte der NEUBAUER-Methode fallen zumeist niedriger aus, weil diese nicht alle kolloidchem. gebundenen Nährstoffe erfassen kann. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 24. 20—30. 1932. Jerusalem, Hebräische Univ.)

W. SCHULTZE.

Max-Hermann Liese, *Eisenach, Verfahren zur restlosen und geregelten Ausnutzung der organischen Düngemittel*, dad. gek., daß die Düngemittel in Form eines senkrecht stehenden Bandes in 5—20 cm Tiefe in den Boden eingelagert werden. Hierdurch sollen die günstigsten Luftverhältnisse für die Bodenbakterienentw. u. beste Ausnutzung des Boden- CO_2 erreicht werden. (D. R. P. 549 299 Kl. 451 vom 19/11. 1930, ausg. 26/4. 1932.)

GRÄGER.

Arnold Barker Adams, *Murcsk, Westaustralien, Verfahren zur Herstellung eines für saure, kalkarme oder sehr eisenhaltige Böden geeigneten Düngemittels aus Mineral-*

phosphat. Die Phosphatmineralien werden mit einer Menge H_2SO_4 gemischt, die theoret. zur Umsetzung des Tri- in Dicalciumphosphat notwendig ist. Die Konz. der Schwefelsäure wird so bemessen, daß ein feucht-krümeliges Prod. entsteht, welches dann erwärmt u. getrocknet wird. Dieses Prod. enthält dann eine Mischung von Mono-, Di- u. Tricalciumphosphat. (Austr. P. 29 603/1930 vom 16/10. 1930, ausg. 5/11. 1931.) GRÄGER.

Adolf Buchleitner, Salzburg, *Düngemittel*. Teilverf. nach E. P. 350 167, vgl. C. 1931. II. 2048. Nachzutragen ist: Bei der wiederholten Verwendung des zur Aufnahme des P bestimmten Eisenbades wird eine gewisse Menge P im Eisenbad belassen; es wird dann ein schon bei niedrigen Temp. dünnfl. Eisenbad erhalten u. die Verschlackung von FeO vermieden, weil die Verschlackungsgrenze, welche bei einem Gehalt des Fe von etwa 0,3% liegt, nicht erreicht bzw. unterschritten wird. (Schwz. P. 150 316 vom 28/4. 1930, ausg. 2/1. 1932. Oe. Priorr. 30/4. u. 12/9. 1929.) KÜHLING.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: O. F. Kaselitz, Hans Friedrich und Fritz Pohle, Berlin), *Herstellung von sauren Kalium-Magnesium-Orthophosphaten*, dad. gek., daß man in W. oder der Mutterlauge aufgeschlämmtes MgO oder $Mg(OH)_2$ mit KH_2PO_4 in Rk. bringt u. das gebildete Prod. von der Mutterlauge trennt. — Die Salze sind besonders gut geeignet, in Verb. mit N- u. anderen K-Salzen Mischdünger zu bilden. (D. R. P. 548 986 Kl. 16 vom 29/10. 1930, ausg. 21/4. 1932.) DREWS.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: O. F. Kaselitz, Staßfurt-Leopoldshall, und Fritz Pohle, Berlin), *Herstellung eines Stickstoff, Phosphorsäure und Kali enthaltenden konzentrierten Düngers*, 1. dad. gek., daß man auf Di-, Pyro- oder Trikaliumphosphat die einem bzw. zwei Atomen äquivalente Menge von zur Herst. primärer Phosphate bereits benutzter, insbesondere synthet. hergestellter HNO_3 bzw. nitrosen Gase einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man die K-Phosphate in Form von konz. Lsgg. zur Anwendung bringt. — 3. dad. gek., daß man feste K-Phosphate verwendet. — 4. dad. gek., daß man konz. K-Phosphatlsgg. bzw. Krystallisationsmutterlaugen, die festes K-Phosphat in Suspension enthalten, verwendet. (D. R. P. 549 115 Kl. 16 vom 15/4. 1927, ausg. 23/4. 1932.) DREWS.

Viktor Falcke, Potsdam, *Verfahren zur Gewinnung von Ackerboden*, dad. gek., daß man zwecks Bldg. gelförmiger Si-Verbb. im Boden in Ggw. von Schutzkolloiden den Boden nacheinander mit Ca-, Mg- oder Al-Salzen einzeln oder gemischt einerseits u. mit l. Si-Verbb. andererseits bzw. in umgekehrter Reihenfolge, gegebenenfalls unter Beimischung von Alkaliphosphaten bzw. unter nachfolgender Phosphatdüngung, behandelt. Als Schutzkolloide werden zweckmäßig solche verwendet, die gegenüber der Einw. von Mikroorganismen nicht widerstandsfähig sind, oder durch bakterielle Tätigkeit gewonnene Abbauprod. organ. Stoffe. (D. R. P. 541 954 Kl. 45 I vom 21/8. 1929, ausg. 16/1. 1932.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Saatgutbeize* unter Verwendung von arsenhaltigen Stoffen, dad. gek., daß sie in Mischung mit als Netzmittel u. gleichzeitig als Lösungsm. geeigneten Stoffen zur Verwendung kommen. Als Beispiele solcher Stoffe werden genannt: Naphtholpech-, Anthracenpech-, Benzylanilin-, Dibutyl-naphthalin- u. Benzylbutyl-naphthalinsulfosäure sowie die sulfosauren Salze. (D. R. P. 543 193 Kl. 45 I vom 3/1. 1926, ausg. 2/2. 1932.) GRÄGER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden (Erfinder: Wilhelm Meyes, Oberlößnitz), *Saatgutbeize*, gek. durch die Verwendung von Verbb. des Dicyandiamids mit Hg-Verbb. als wirksame Mittel. (D. R. P. 545 176 Kl. 45 I vom 2/8. 1928, ausg. 27/2. 1932.) GRÄGER.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz (Erfinder: Fritz Wolff, Laubenheim), *Saatgutrockenbeize*, gek. durch die Anwendung von mercuriertem Diphenyloxyd. (D. R. P. 545 643 Kl. 45 I vom 24/7. 1931, ausg. 4/3. 1932.) GRÄGER.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutrockenbeize*, gek. durch die Verwendung von Mischungen von Quecksilberoxycyanid mit anderen Fungiciden, z. B. J-Verbb., $CuCO_3$, $NiCO_3$ oder Phenol, gegebenenfalls unter Beigabe inerte Stoffe. (D. R. P. 541 056 Kl. 45 I vom 25/8. 1929, ausg. 8/1. 1932.) GRÄGER.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutrockenbeize* gemäß Patent 493 007, gek. durch Mischungen von calciniertem $CuSO_4$ mit arseniger Säure, mit oder ohne Beigabe von Füllstoffen u. anderen Fungiciden. (D. R. P. 545 407 Kl. 45 I vom 29/5. 1930, ausg. 29/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 493 007; C. 1930. II. 123.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Adolf Steindorff, Otto Schaffrath, Leipzig, und Alfred Fluß, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Erhöhung*

der Keimfähigkeit von Saatgut unter gleichzeitiger Abtötung von Getreideschädlingen, dad. gek., daß man das Saatgut mit Gemischen von As- u. Cu-Verbb. oder mit Doppelverbb. von As u. Cu in sehr niedriger Konz. behandelt, z. B. 0,02—0,05%_{ig}. (D. R. P. 541 918 Kl. 45 I vom 7/1. 1921, ausg. 16/1. 1932.) GRÄGER.

Paul Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens vom Standpunkt d. physik. Chemie u. s. Bedeutg. f. d. land- u. forstwirtschaftl. Praxis. Berlin: J. Springer 1932. (VI, 336 S.) 4^o. M. 28.—; Lw. M. 29.80.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

J. Feiser, *Moderne Gewinnung von Nichteisenmetallen*. (Umschau Wiss. Techn. 35. 891—93. 7/11. 1931. — C. 1932. I. 1291.) EDENS.

—, *Moderne Fortschritte auf dem Gebiete metallurgischer Untersuchungen*. Zusammenfassender Bericht über einige moderne Arbeiten. (Fuels and Furnaces 9. 1267 bis 1268. 1931.) EDENS.

Clyde E. Williams, *Die Aufbereitung von Eisenerzen*. Die Verbesserung der Aufbereitung der Mesabi-Eisenerze durch feinere Mahlung wird besprochen, ferner wird auf die Sinterung u. Brikkettierung der Erze, sowie auf den Einfluß dieser Aufbereitung auf die Reduzierbarkeit u. auf den S- u. P-Geh. der Erze eingegangen. (Mining and Metallurgy 12. 186—88. 1931. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) EDENS.

S. P. Kinney, *Der Wirkungsgrad von Hochöfen*. Nach einer Besprechung der Neuerungen im Hochofenbetrieb wird ein Vergleich angestellt zwischen den Wärmebilanzen eines modernen Hochofens u. einer Anzahl Hochöfen aus dem Jahre 1924. Die zur Red. der Oxyde ausgenutzten Wärmemengen betragen heutzutage 53% der zugeführten Wärme gegenüber 46% im Jahre 1924. Zum Schluß wird noch auf die Verwendung von Gichtgas zur Heizung von Dampfkesseln ganz kurz hingewiesen. (Blast Furnace Steel Plant 19. 1562—65. 1931.) EDENS.

A. J. Boynton, *Mittel zur Erhöhung der Temperaturen im Siemens-Martin-Ofen*. Nach einer kurzen Besprechung des Vorteils der Verwendung von Mischgas zum Heizen von SIEMENS-MARTIN-Öfen werden die Vorteile der Erhöhung der Ofentemp. beim Einschmelzen u. zu Anfang der Kochperiode erörtert. Ferner wird die Notwendigkeit gleichmäßiger Kammertemp. besprochen, u. es wird auf die Temp.-Verluste durch Ansaugen von Falschluff in den Ofen eingegangen. (Blast Furnace Steel Plant 20. 66—70. Jan. 1932.) EDENS.

R. Gross, *Die verschiedenen elektrischen Schmelzofenarten im Eisenhüttenbetrieb*. Ein Vergleich zwischen den Elektroofenarten, bei denen das Endprod. im Schmelzfluß vorliegt u. die heute besonders zur Erzeugung von Qualitätsstahlguß u. Qualitätsgrauß verwendet werden; ferner eine Betrachtung der Ofenarten, die der direkten Red. von Eisen aus den Erzen u. der Herst. von Ferrolegierungen dienen. (Elektrowärme 2. 4—9. Jan. 1932. Berlin.) EDENS.

J. E. Hurst, *Eine vergleichende Untersuchung über einige Eigenschaften des Roheisens*. An ringförmigen, geschlitzten Proben von 4 verschiedenen umgeschm. Roheisensorten mit sehr unterschiedlichen Si-Gehh. werden Spannungs-Dehnungskurven, außerdem aber die Zerreißfestigkeit u. der Elastizitätsmodul ermittelt. Es zeigt sich, daß die Zerreißfestigkeit allein kein Maß für die Zähigkeit des Materials darstellt. Dagegen steht die Fläche unterhalb der Spannungs-Dehnungskurve im engen Zusammenhang mit der Zähigkeit. Der Verlauf der entsprechenden Kurven läßt auch Rückschlüsse auf die Unterschiede in dem Verh. der einzelnen Roheisensorten zu. Die Biegeprobe ist nur ein unvollkommenes Mittel zur Best. der Eig., insbesondere der Zähigkeit, da sie Aufklärung weder über die Deformation während der Belastung, noch über die beim Zerreißen aufgenommene Energie gibt, wie dies bei den Spannungs-Dehnungskurven der Fall ist. (Foundry Trade Journ. 45. 337—39. 26/11. 1931.) EDENS.

A. Allan Bates, D. E. Lawson und H. A. Schwartz, *Metastabile Gleichgewichte in übereutektoiden Eisen-Kohlenstofflegierungen*. Aus Unterss. an Legierungen mit 1,62 bis 3,48% C, bei denen 2 Legierungen mit verschiedenen C-Gehh. bei Temp. zwischen der Eutektoidalen u. der Eutektikalen geglüht werden, wird auf Grund rechner. Überlegungen aus den planimetr. ermittelten Anteilen an carbid. Phase folgendes festgestellt. Die Lage der Ac_m -Linie wird bestätigt, aber es zeigt sich, daß die Zus. der carbid. Phase nicht der Formel Fe_3C bei höheren Gehh. als etwa 1% C entspricht. Als Erklärung dieser Beobachtung nehmen Vf. eine Löslichkeit von γ -Eisen in der carbid.

Phase an. — Die Möglichkeit einer Löslichkeit von C in Fe_3C wird kurz gestreift. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 659—72. 1930.) EDENS.

H. A. Schwartz, G. M. Guiler und H. H. Johnson, *Die elektrolytische Zersetzung von Zementit und Austenit*. Es wird festgestellt, daß die auf elektrolyt. Wege aus weißem Gußeisen isolierten Carbide aus 2 verschiedenen Bestandteilen bestehen, einem magnet. von erheblich größerer D. als Tetrabromäthan u. einem unmagnet. von geringerer D. Der magnet. Bestandteil entspricht ungefähr dem Zementit, besitzt einen Curiepunkt u. weist eine ähnliche Gitteranordnung auf, unterscheidet sich aber vom Zementit dadurch, daß er erhebliche Mengen O_2 gel. hat, außerdem aber durch sein Verh. gegen Cl_2 bei 500—600°. Der unmagnet. Bestandteil dagegen zeigt keine Ähnlichkeit mit dem Zementit; außerdem enthält er große Mengen O_2 . Beim Zersetzen eines austenit. Mn-Stahles bleibt ein Rückstand übrig, der dem besprochenen unmagnet. Bestandteil ähnelt, allerdings noch stärker O_2 -haltig ist. Zusammenfassend ist also festzustellen, daß durch elektrolyt. Zers. von Fe-Legierungen eine Isolierung von reinem Fe_3C unter den gewöhnlichen Bedingungen kaum möglich ist. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 718—28. 1930. Cleveland, National Malleable Steel Castings Co.) EDENS.

Harley S. Van Vleet und Clair Upthegrove, *Die Zersetzung des Austenits und die damit verbundenen Änderungen der magnetischen Eigenschaften*. Nach einer kurzen Übersicht über die Literatur über den Restaustenit in abgeschreckten Stählen u. seine Zers. durch nachheriges Anlassen wird über Unterss. an einem 5%ig. W-Magnetstahl berichtet. Es wird der Einfluß der Abschrecktemp. von 877—1097° u. der Abschreckmittel (Öl, W., 5%ig. NaOH) auf die Dichteänderungen, sowie auf die Rockwellhärte u. die magnet. Eigg. untersucht, wobei versucht wird, Beziehungen zwischen den einzelnen magnet. Eigg. u. den Abschreckbedingungen, d. h. der Menge an Restaustenit, zu ermitteln. Weiterhin wird dann an Hand der Änderungen der erwähnten Eigg. der Einfluß des Anlassens auf die Zers. des Austenits verfolgt. Schließlich wird noch auf eine 2. Möglichkeit der Austenitzers. eingegangen, nämlich durch weiteres Abkühlen in fl. Luft nach dem Abschrecken. Es zeigt sich, daß die Austenitzers. abhängig ist von der Dauer des Eintauchens in die fl. Luft, ferner von der Abschrecktemp. vor dem weiteren Abkühlen. Vff. nehmen an, daß beim Anlassen die Reihenfolge der Zers. Austenit-Martensit-Troostit-Sorbit ist, während beim Eintauchen in fl. Luft die Zers. Austenit-Troostit direkt stattfindet. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 729—59. 1930.) EDENS.

E. Friemann und F. Sauerwald, *Über Mehrstoffsysteme mit Eisen*. IV. *Das System Cr-C (und Fe-Cr-C)*. Mit einer Ergänzung von **A. Wintrich** (III. vgl. C. 1931. I. 1084.) Zunächst wird berichtet über Unterss. des binären Systems Cr-C im Gebiet von 4,3—13% C. Das Vorhandensein der kub. Verb. Cr_7C_3 mit der Zus. 5,45% C u. dem F. 1550° wird bestätigt. Diese Verb. bildet mit Cr ein stabiles Eutektikum bei 1510° mit einer eutekt. Zus. von 4,25% C. Da aber die Verb. Cr_7C_3 eine geringe Bildungsgeschwindigkeit besitzt, entsteht außerdem noch bei 1475° ein metastabiles Eutektikum aus Cr u. einer Verb., dessen Zus. 9,1% C beträgt, dessen Struktur hexagonal ist u. dem die Formel Cr_7C_3 eher zukommt als die Formel Cr_2C_2 . Die Löslichkeit der Verb. Cr_7C_3 für Cr oder C scheint sehr gering zu sein. Unterss. aus dem Gebiet von 9—13% C ergeben, daß der leicht in diesen Schmelzen auftretende graue Bestandteil keine neue Kristallart ist, sondern nur aus Verunreinigungen besteht. — Unterss. im ternären Fe-Cr-C-Gebiet ergeben, daß wahrscheinlich nur der Schnitt Cr_7C_3 - Fe_3C quasibinär ist u. daß bis zu einer Konz. von etwa 30% Cr; 7,4% C; 62,6% Fe eine Mischkristallreihe besteht. Schließlich wird noch festgestellt, daß der Chromschmelzpunkt durch N₂ sehr stark erniedrigt wird, ferner daß festes Cr höchstens 0,3% C zu lösen vermag. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203. 64—74. 30/12. 1931.) EDENS.

V. N. Krivobok und M. A. Grossmann, *Eine Untersuchung des Eisen-Chrom-Kohlenstoff-Zustandsschaubildes*. Deckt sich inhaltlich mit der C. 1930. II. 1121 referierten Arbeit. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 760—807. 1930.) EDENS.

V. N. Krivobok und M. A. Grossmann, *Einfluß des Nickels auf das Zustandsschaubild Eisen-Chrom-Kohlenstoff*. An Legierungen mit 18% Cr u. zunehmenden Ni-Gehh. (2, 4, 8, 12%) neben verschiedenen C-Gehh. von 0,05—0,60%, die von 870—1370° abgeschreckt werden, wird an Hand von Gefügeunterss. festgestellt, wie die Zustandsfelder des Systems Fe-Cr-C, insbesondere das γ -Gebiet, durch Ni-Zusatz beeinflusst werden. Es zeigt sich, daß Ni den Temp.-Bereich, innerhalb dessen durch Abschreckung Austenit im Gefüge erhalten werden kann, erweitert. Ferner wird das Gebiet homogener γ -Mischkristalle durch Ni-Zusatz zu höheren C-Gehh. erweitert, während das heterogene

$\alpha + \gamma$ -Gebiet zu geringeren C-Gehh. verschoben wird. — Für das Temp.-Gebiet von 430—1370° werden auch Rockwellhärten der abgeschreckten Proben bestimmt, ferner einige magnet. Eigg. ermittelt u. in Beziehung gebracht zu der chem. Zus. u. den Abschrecktemp. vor nachherigem Anlassen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 808 bis 836. 1930.) EDENS.

J. G. Pearce, *Moderne Entwicklungen auf dem Gebiete des Gußeisens*. (Vgl. C. 1931. II. 3146.) An Hand der modernsten Literatur wird die Entw. von austenit. Gußeisensorten u. der Fortschritt hinsichtlich der Wärmebehandlung von Gußeisen innerhalb des letzten Jahres zusammenfassend erörtert. (Metallurgia (Brit. Journ. Metals) 5. 81—82. 92. Jan. 1932.) EDENS.

R. Drant, *Eine Entwicklung auf dem Gebiete des Gußeisens*. Eine kurze Betrachtung der Eigg. u. Vorteile des sog. „Meehanite“-Gußeisens. (Rock Products 34. Nr. 26. 84. 1931. St. Louis, Mo., Banner Iron Works.) EDENS.

—, *Hitzebeständiges Gußeisen*. Infolge seines Graphitgeh. ist Gußeisen wenig hitzebeständig. Durch Ni- oder Cr-Zusatz wird aber die Graphitausbldg. weitgehend verfeinert, wodurch die Hitzebeständigkeit wesentlich erhöht wird. Bei Verwendung höherer Ni-Gehh. erhält man ein austenit. Gußeisen, das hitzebeständiger ist, das aber durch höhere Cr-Zusätze noch weiter verbessert wird. (Foundry Trade Journ. 46. 88. 91. 4/2. 1932.) EDENS.

W. West, *Der Wert von Gußeisen mit niedrigem Gesamtkohlenstoffgehalt*. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 4. 187—92. Okt. 1931. — C. 1932. I. 1290.) EDENS.

Peter M. Macnair, *Die Herstellung von hochwertigem Gußeisen im Brackelsberg-Drehrohrofen*. Zusammenfassendes über die Erzeugung von hochwertigem Gußeisen, insbesondere von Gußeisen mit niedrigem C-Geh., von Temperrohguß u. von legiertem Gußeisen im BRACKELSBERG-Ofen. Aus einem Vergleich mit dem Kupolofenbetrieb ergibt sich, daß im BRACKELSBERG-Ofen ohne Mehrkosten ein hochwertiges Gußeisen hergestellt werden kann. (Foundry Trade Journ. 45. 379—81. 17/12. 1931.) ED.

H. E. Bromer, *Gußeisen aus dem Elektroofen*. (Vgl. C. 1931. II. 762.) An Hand von Vergleichsmessungen der Härte von Gußeisen aus dem Kupolofen u. aus dem Elektroofen, sowie an Hand von Gefügeunters. u. Best. der Festigkeitseigg., wird nachgewiesen, daß im Elektroofen ein hochwertiges Gußeisen ohne Zusatz von Legierungselementen u. ohne vermehrte Kosten hergestellt werden kann. Überhitzen des Gußeisens u. Vergießen von hohen Temp. erhöht noch die Gleichmäßigkeit der Gefügeausbldg.; ferner ist beim Schmelzen im Elektroofen die Verwendung von Schrott ohne Zusatz von Roheisen gut durchführbar. (S. A. E. Journ. 29. 85—89. 1931. Racine, Wis., Standard Foundry Co.) EDENS.

Garnet Phillips, *Über den Einfluß von oxydiertem Schrott auf das gewonnene Eisen*. An Hand von mehreren Betriebskontrollen wird nachgewiesen, daß beim Setzen von oxydiertem Schrott im Kupolofen das Gußeisen stärker zur weißen Erstarrung neigt, was auf die Menge der im fl. Eisen gel. Eisenoxyde zurückgeführt wird. (Foundry 59. No. 24. 33—34. 15/12. 1931.) EDENS.

A. L. Norbury, *Die Verwendung von Gußeisen in der Nichteisenmetallindustrie*. Zusammenfassende Besprechung des Einflusses der chem. Zus. u. der Gefügeausbldg. auf die mechan. Eigg. von unlegiertem u. legiertem Gußeisen. (Foundry Trade Journ. 45. 388—90. Metal. Ind. [London] 39. 587—90. 1931.) EDENS.

T. R. Twigger, *Einige moderne Entwicklungen auf dem Gebiete des Gußeisens für den Automobilbau*. Nach einer kurzen Besprechung des Schleudergusses geht Vf. auf das Hinzulegen von Spezialelementen zum Gußeisen u. auf den Einfluß derselben auf die Eigg., insbesondere die therm. Leitfähigkeit, des Gußeisens ein. Weiterhin wird dann noch die Wärmebehandlung u. die Verwendung des legierten Gußeisens im Automobilbau für Zylinderauskleidungen, Ventilsitze, Ventilführungen u. Bremsstrommeln erörtert. (Foundry Trade Journ. 45. 375—78. 17/12. 1931.) EDENS.

Geißel, *Gußbau und verwandte Stoffe für die chemische Industrie*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3382.) An Hand der einschlägigen Literatur werden die wichtigsten Eigg. u. das Verh. des säurefesten Gußeisens u. der nichtrostenden Stähle besprochen. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 4. Nr. 10. 4—11. 1931.) EDENS.

George A. Dornin, *Die Zuverlässigkeit der Stahlherstellungsverfahren*. Zusammenfassende Betrachtungen über die Stahlherst., wobei insbesondere auf die Fehlermöglichkeiten durch Desoxydation des Stahls in der Kokille durch Al, ferner durch Verwendung ungeeigneter Kokillenformen, eingegangen wird. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 100—28. 1930. Baltimore, Gathmann Engineering Co.) EDENS

J. Muller, *Das Nitrierverfahren in der Industrie*. Nach einer kurzen Besprechung der zum Nitrieren verwendeten Stahlsorten, wird auf den Einfluß der Nitriertemp. u. Nitrierdauer auf die Ausbildg., insbesondere aber auf die maximale Härte u. auf die Härtetiefe der Härteschicht eingegangen. Durch ein lebhaftes Strömen der NH₃-Gase im Ofen wird die Gleichmäßigkeit des Erzeugnisses gesteigert. Es werden einige Ofentypen beschrieben, bei denen besonders auf diesen Gesichtspunkt Rücksicht genommen worden ist. Ferner wird ein neues Verf. beschrieben, bei dem das Nitrieren in 2 Stufen durchgeführt wird, z. B. 12 Std. bei 500° u. nochmals 12 Std. bei 640° anstatt 24 Std. bei 500°. Hierdurch wird die Härtetiefe vergrößert. Die einzelnen Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (S. A. E. Journ. 29. 236—40. 246. 1931. Philadelphia, Leeds & Northrup Co.)

EDENS.

J. W. Harsch und **J. Muller**, *Intensives Nitrieren durch eine genaue Kontrolle des Verfahrens*. Deckt sich inhaltlich mit der vorst. referierten Arbeit. (Metal Progress 21. 74—76. 94. Jan. 1932. Philadelphia, Leeds Northrup Co.)

EDENS.

Wm. J. Merten, *Selektives und örtliches Nitrieren*. Das Schützen von Werkstücken vor dem Einfluß der nitrierenden Gase durch Überziehen der betreffenden Werkstücke mit Ni-Überzügen, ferner mit Metallüberzügen mittels des Spritzverf., endlich durch Aufschweißen von Nickelbelägen wird kurz erörtert. Ferner wird dann noch auf die Überführung der nitrierten Schicht in den Ausgangszustand durch Zers. der Nitride eingegangen. (Fuels and Furnaces 9. 1253—56. Nov. 1931.)

EDENS.

Wm. J. Merten, *Denitrieren von nitrierten Stahloberflächen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Überführung nitrierter Stahloberflächen durch Cl oder durch Halogenverb. wird beschrieben, wobei insbesondere auf Einzelheiten des Verf. näher eingegangen wird. (Fuels and Furnaces 9. 1353—56. Dez. 1931.)

EDENS.

Bernard Jousset, *Über die Zementation von Stählen mittels Kohlenstoff*. Eine eingehende Beschreibung des heutigen Standes des Einsatzhärtungsverf. (Aciers spéciaux, Métaux, Alliages 7. 2—11. Jan. 1932.)

EDENS.

U. Gabino, *Die Gießbarkeit des Elektrostahts*. Vortrag. Die Gießbarkeit steht in engem Zusammenhang mit der Gießtemp., dagegen wird sie durch den Herst.-Prozeß selbst wenig beeinflusst. Feuchtigkeit der Formmaterialien beeinträchtigt die Gießbarkeit. Die Qualität des zur Verwendung kommenden Isolierlackes der Formen ist ohne Einfluß. (Metallurgia Italiana 24. 187—91. März 1932. Turin.)

G. WEISS.

Herbert H. Ashdown, *Stahlblöcke*. Um die zahlreichen Schwierigkeiten, die beim Gießen von Stahlblöcken auftreten können, zu untersuchen, werden zunächst Verss. mit dem Vergießen von Zn in Kokillen verschiedener Form durchgeführt, wobei auch der Einfluß einer Heizung u. einer Wasserkühlung der Kokille berücksichtigt wird. Die Verss. wurden dann mit Stahl bei Verwendung großer Kokillen fortgesetzt, wobei an Hand von Schliffbildern u. Schwefelabdrücken der Krystallisationsverlauf verfolgt wird. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 129—58. 1930. South Chicago, Ill.)

EDENS.

H. W. Mc Quaid und **O. W. Mc Mullan**, *Beziehungen zwischen dem Gefüge und der Oberflächenhärte eines einsatzgehärteten Stahtes*. Zur Aufklärung der Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der Feilprobe u. anderer Härtebestimmungsmethoden zur Ermittlung der Härte von einsatzgehärteten Stählen werden Unterss. durchgeführt, die ergeben, daß der Einfluß des C-Geh. der übereutktoiden Zone u. der Löslichkeit der Carbide in der übereutktoiden Zone, ferner der Einfluß der Verteilung von Austenit u. Martensit im Gefüge maßgebend ist für die erzielte Härte des Materials. Die Aufstellung von Normen für die Härte oder Beschaffenheit von einsatzgehärteten Werkstücken ist also, besonders bei legiertem Material, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 584—600. 1930. Detroit, Timken-Detroit Axle Co.)

EDENS.

Gerald R. Brophy, *Spannungen und Risse in gehärtetem und geschliffenem Stahl*. Aus Verss. an verschiedenen Stählen ergibt sich, daß beim Schleifen der Werkstücke stets Spannungen auf der Oberfläche entstehen, die zusammen mit den Härtespannungen zu Rissen führen können. Durch niedriges Anlassen der gehärteten Stücke vor dem Schleifen werden die Härtespannungen vermindert, während durch niedriges Anlassen nach dem Schleifen die Schleifspannungen herabgesetzt werden. Für Präzisionsteile empfiehlt sich stets ein Erhitzen auf etwa 150° nach dem Grobschleifen, wonach dann der Fertigschliff durchgeführt werden kann. — Ferner wird der Einfluß von Beizsäuren auf die gehärteten u. geschliffenen Werkstücke untersucht. Es zeigt sich, daß HNO₃ kein Reißen des unter Spannung stehenden Materials bedingt, während

beim Eintauchen in verd. HCl oder H₂SO₄ die hohen Spannungen, beim Eintauchen in die entsprechenden konz. Säuren die niedrigen Spannungen kenntlich gemacht werden können. Niedrige Spannungen erfordern eine lange, hohe Spannungen eine kurze Eintauchzeit, um Rißbildg. hervorzurufen. 15% ige H₂SO₄ ist die geeignetste Säure zum Kenntlichmachen von Spannungen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 423—39. 1930. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

EDENS.

Cazaud, *Einfluß der Korngröße auf den Widerstand von weichem Stahl gegen Ermüdung. Zieh-, Glüh- und Überhitzungsversuche.* An einem SIEMENS-MARTIN-Stahl mit 0,1% C wird der Einfluß der Korngröße in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung auf die Schwingungsfestigkeit untersucht. Es zeigt sich, daß die Ermüdungsfestigkeit bei feinem Korn ein Maximum erreicht. Tritt infolge Überhitzung des Materials eine starke Kornvergrößerung ein, so kann die Ermüdungsfestigkeit eine Erniedrigung bis 20% erfahren. Während durch das Kaltziehen die Elastizitätsgrenze u. Zerreißfestigkeit wesentlich erhöht werden, ist nur eine geringe Erhöhung der Ermüdungsfestigkeit festzustellen. Im geglühten Zustand liegen die Werte für die Elastizitätsgrenze u. Ermüdungsfestigkeit sehr dicht beieinander. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1558 bis 1560. 1931.)

EDENS.

O. V. Greene, *Die Ermittlung der inneren Spannungen in abgeschreckten Hohlzylindern aus Kohlenstoff-Werkzeugstahl.* An Material aus unlegiertem Werkzeugstahl werden Verss. durchgeführt über den Einfluß einer völligen Abschreckung von Hohlzylindern u. einer Abschreckung der Bohrung allein, ferner über den Einfluß eines nachträglichen Anlassens, auf die Art u. Verteilung der Spannungen in verschiedenen Teilen des Werkstückes. Der Einfluß der Abschrecktemp., ferner der Länge des Zylinders werden untersucht; außerdem werden die Schlußfolgerungen für das Abschrecken bzw. Anlassen von entsprechenden Werkzeugen je nach dem Verwendungszweck zusammengestellt. Im Anhang werden die Formeln abgeleitet, die zur Errechnung der Größe der axialen u. radialen, sowie der tangentialen Druck- oder Zugspannungen, die im Werkstück auftreten können, erforderlich sind. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 369—403. 1930. Reading, Pa., Carpenter Steel Co.)

EDENS.

G. R. Brophy, R. H. Harrington und A. W. Merrick, *Das Auftreten von schuppigen Bruchflächen bei Schnelldrehstahl.* Es wird über das Auftreten von schuppigen Bruchflächen nach dem Härten bei Schnelldrehstählen mit 14% W neben 1—2% V u. mit 18% W neben 1% V berichtet. Das Auftreten eines solchen Bruchgefüges wird auf starkes Kornwachstum des Austenits, bedingt durch Spannungen, zurückgeführt. Die Spannungen können therm. oder mechan. bedingt sein; therm. durch die Abschreckbehandlung, also z. B. bei dem 14% ige W-Stahl durch Lufthärtung von 850° u. bei dem 18% ige W-Stahl durch Lufthärtung von 1150°, mechan. durch Verformungen der Stähle im austenit. Zustand. Gefügebilder ergänzen die Bruchunterss. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 440—58. 1930. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

ED.

Edwin F. Cone, *Fortschritte auf dem Gebiet der nichtrostenden Stähle und der Herstellung reiner Stähle.* Zusammenfassende Besprechung der modernsten Ergebnisse an Hand der wichtigsten Literatur. (Iron Age 128. 1063—68 B. 1931.)

EDENS.

A. C. Rowe, *Moderne nichtrostende Stähle.* Zusammenfassendes. (Chem. Age 26. 90. 30/1. 1932.)

EDENS.

—, *Die Erzeugung von nichtrostenden Stählen im Elektroofen.* Zusammenfassendes. (Journ. Four electr. et Ind. electrochimiques 41. 9. Jan. 1932.)

EDENS.

Robert H. Aborn und Edgar C. Bain, *Über die Natur der nichtrostenden Chrom-Nickelstähle.* Nach einer Besprechung der Phasenänderungen im System Fe-Ni-Cr in Abhängigkeit von der Temp. gehen Vff. auf die Eigg. der nicht rostenden 18—8-Stähle ein, ferner auf den Einfluß des C auf die allotropen Umwandlungen dieser Stähle bei hohen u. niedrigen Temp., auf den Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Phasenänderungen, sowie auf den Einfluß einer nachträglichen Wärmebehandlung auf die Carbidausscheidung. Es wird festgestellt, daß die sog. austenit. Cr-Ni-Stähle bei sehr hohen Temp. nur im austenit. Zustand vorliegen, falls mehr als 0,15% C oder sehr viel Ni zugegen ist. Zunehmender Cr-Geh. begünstigt die Ferritbildg. Bei niedrigen Temp. ist der Austenit ebenfalls nur bei sehr hohen Ni-Gehh. stabil; zwei Arten instabiler Zustände kommen vor, nämlich die Instabilität der Carbidlöslichkeit, die durch nachträgliches Erhitzen u. dadurch bedingte Carbidausscheidung behoben werden kann, ferner die Instabilität der allotropen Modifikation, wobei festgestellt wird, daß Kaltbearbeitung die Stabilität des Ferrits bei niedriger Temp. erhöht. Die Ergebnisse der Unterss. über den Einfluß geringer C-Mengen auf die Phasenänderungen der 18—8-

Legierung in Abhängigkeit von der Temp. sind in Diagrammen veranschaulicht, ferner wird im Raumschaubild Fe-Ni-Cr-C die Fläche der Begrenzung des γ -Raumes gegen den Raum der ferrithaltigen Stähle ermittelt. Magnet. Messungen u. Gefügeunters. ergänzen die Ergebnisse. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 837—93. 1930.) EDENS.

Arthur Phillips und Ralph W. Baker, *Untersuchungen über hoch-Cr-haltige Stähle mit niedrigen C-Gehalten*. An Stählen mit 28% Cr u. 0,25% C wird der Einfluß einer Glühdauer von 4, 8, 12 bzw. 20 Stdn. bei Temp. zwischen 600 u. 1200° auf die Korngröße untersucht. Es zeigt sich, daß das Kornwachstum bei niedrigen Temp. (700 bis 1000°) verhältnismäßig stark, aber bei den höheren Temp. (1000—1300°) außerordentlich intensiv ist. Dabei wird die maximale Korngröße, besonders bei hohen Temp., nach sehr kurzer Glühdauer erreicht. In einem 2. Teil der Arbeit wird an Hand von Gefügeunters. an Legierungen mit 28% Cr u. C-Geh. von 0,07—0,26% festgestellt, daß bei diesem Cr-Geh. die maximale Löslichkeit der α -Phase für C bei höchstens 0,10% C liegt im Gegensatz zu der bisherigen Annahme von 0,20% C. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 894—907. 1930.) EDENS.

A. B. Kinzel, *Ein niedriglegierter Stahl für den Verbrauch im großen Maßstab*. Zusammenfassende Angaben über die mechan. Eigg. u. die Gefügeausldg. von „Chromansil“, einem Stahl mit 0,4—0,6% Cr, 1,1—1,4% Mn u. 0,7—0,9% Si neben niedrigem C-Geh. (Iron Age 128. 1686—88. 1931.) EDENS.

J. M. Becket, *Chrom-Mangan-Stähle*. Ein zusammenfassender Bericht über Cr-Mn-Stähle mit 10—30% Cr; 3—30% Mn; 0,05—2% C; 0,02—3% Si; 0,10—0,25% Ni u. maximal 0,025% P u. 0,01% S. Die Vorteile dieser Stähle hinsichtlich ihrer Zieheigg. u. Tiefziehfähigkeit, ferner die Überlegenheit der Stähle gegenüber Cr-Ni-Stählen hinsichtlich ihrer Hitzebeständigkeit u. Korrosionsbeständigkeit werden besprochen. (Aciers spéciaux, Métaux, Alliages 6. 519—26. 1931.) EDENS.

G. Guzzoni, *Der Manganstahl, seine Struktur und seine Eigenschaften*. Vortrag. Die mechan. Eigg. des Manganstahls stehen in engstem Zusammenhang mit seiner Struktur, die wiederum von der Art der Herst. (schnelle Abkühlung, wiederholtes Erhitzen) abhängt. Von der Struktur wird auch die Widerstandsfähigkeit gegen äußere Abnutzung bestimmt. — Zahlreiche Mikrophotogramme. (Metallurgia Italiana 24. 173—86. März 1932. Mailand-Sesto S. Giovanni.) G. WEISS.

—, *Der Einfluß von Zirkonzusätzen auf Stahl und Grauguß*. Über den Einfluß von Zr-Zusätzen auf Stahl u. Gußeisen wird an Hand von Bestst. der mechan. Eigg. festgestellt, daß bei Stählen insbesondere die Kerbzähigkeitswerte u. der Widerstand gegen schlagende Beanspruchungen erhöht werden, während beim Gußeisen das Gefüge u. der Widerstand gegen hydrostat. Druck verbessert wird. (Foundry 59. Nr. 20. 44—45. Aciers spéciaux, Métaux, Alliages 7. 12—14. Jan. 1932.) EDENS.

—, *Legierter Stahlguß*. Die mechan. Eigg. einiger mit V legierter Stahlgußsorten werden mitgeteilt. (Vancoram Rev. 2. 83—86. 1931.) EDENS.

—, *Legierter Baustahl*. Kurzer Bericht über die Festigkeitseigg. u. Verwendung von Baustählen, die mit V legiert sind. (Vancoram Rev. 2. 123—26. 1931.) EDENS.

E. F. Davis, *Ventile, Ventilstähle und ihre Wärmebehandlung*. (Vgl. C. 1932. I. 2375.) Nach einer zusammenfassenden Besprechung der Herst. u. Wärmebehandlung von Ventilen wird näher auf den Einfluß von Spezialelementen wie Cr, Si, W, Ni, Co, Al, V u. Mo auf die Eigg. von Ventilstählen eingegangen. Zum Schluß werden noch die Methoden zur Prüfung von Ventilen kurz erörtert. (Fuels and Furnaces 9. 1259—64. 1931. Warner Gear Co.) EDENS.

Frank Stones, *Schlackeneinschlüsse bedingen den größten Teil der bei Ventilsfederstählen auftretenden Fehler*. An Hand von Gefügeunters. wird nachgewiesen, daß die bei Ventilsfedern auftretenden Fehler u. Brüche größtenteils auf das Vorhandensein von Schlackeneinschlüssen in der Nähe der hochbeanspruchten Teile des Werkstoffs zurückzuführen sind. Ferner wird noch auf die schädliche Wrkg. der Oberflächenentkohlung des Stahles hingewiesen. (Iron Age 128. 1234—36. 12/11. 1931. Detroit, Eaton Spring Corp.) EDENS.

A. S. Jameson, *Die Lebensdauer von Matrizen für die Herstellung von Schraubenköpfen durch Kaltstauchen*. Im ersten Teil der Arbeit wird auf die chem. Zus., ferner auf die erforderliche Gefügeausldg., sowie auf die Prüfung der Eigg. u. der Verwendbarkeit von Stählen für die Herst. von Matrizen zum Kaltstauchen von Schraubenköpfen eingegangen. Im zweiten Teil wird dann die Herst., Wärmebehandlung u. Verwendung der Matrizen besprochen. Es zeigt sich, daß die Lebensdauer der Matrizen in hohem Maße von der Härtetiefe der Einsatzschicht, die bei der Einsatzhärtung der

Werkstücke erzielt wird, abhängig ist. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 313—50. 1930. Chicago, West Pullman Works, International Harvester Co.) EDENS.

H. B. Pulsifer, *Die mechanischen Eigenschaften von guten Schrauben*. Es wird über die Ergebnisse von Großzahlunterss. über die mechan. Eig. (Härte, Festigkeitscigg.) von Schrauben u. Muttern im Rohzustand u. im fertig bearbeiteten Zustand berichtet. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Schaubildern zusammengestellt. Ferner wird dann noch der Einfluß der Herst. des Gewindes auf das Gefüge u. auf die Verfestigung des Materials besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 273—312. 1930. Cleveland, Ohio, Ferry Cap Set Screw Co.) EDENS.

Joseph Winlock und George L. Kelley, *Stähle für Bleche und Bänder für Automobileile*. Nach einer Besprechung der Stahlsorten, die für Tiefziehzwecke in Frage kommen, wird auf die Herst. von Blechen u. Bändern eingegangen. Das Warmwalzen, die Kaltverarbeitung u. die hierbei auftretenden Fehlermöglichkeiten durch Spannungen u. Reißbildgg., ferner das Glühen des Materials nach der Kaltverarbeitung u. dessen Einfluß auf die Gefügeausldg. u. auf die Eig. werden eingehend erörtert. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 241—72. 1930. Philadelphia, E. G. BUDD Mfg. Co.) ED.

F. H. Frankland, *Ein Bericht über die Prüfung von Stählen für Kriegsschiffdecks*. Ein kurzer Bericht über die Prüfung der Tragfähigkeit u. Hitzebeständigkeit. (Canadian Engineer 61. Nr. 20. 14—16. 1931. American Inst. Steel Construction.) EDENS.

—, *Reines Eisen und seine Anwendung in der chemischen Industrie. Einige typische Verwendungen*. Über die Verwendung von Armcoisen als Baumaterial für Behälter usw. (Chem. Age 26. 255. 19/3. 1932.) EDENS.

Hernani Ebecken de Araujo, *Beitrag zum Studium der Metallurgie des Nickels in Brasilien*. Das Erz wird zunächst in „Matte“ überführt, ein Fe-Ni-Sulfid mit 30 bis 40% Fe, 30—40% Ni u. 25—28% S. Durch Oxydation im Luftstrom wird dann das FeS in Fe-Oxyd u. SO₂ übergeführt, während das NiS unter den angewandten Bedingungen sich nicht verändert. Durch 2—3-tägiges Erhitzen geht es in Ni-Oxyd über, das dann reduziert u. wie üblich elektrolyt. gereinigt werden kann. (Rev. Soc. Brasileira Chimica 2. 438—41. 1931.) WILLSTAEDT.

Wilhelm Herrmann, *Zur Erzielung dichten Aluminiumgusses*. Es werden mehrere Verff. beschrieben, die bei Verwendung von verwittertem Schrott als Einsatzmaterial dichte u. nichtporöse Güsse erzielen lassen. Am besten eignet sich hierzu der Zusatz von Titantrichlorid, während in allen anderen Fällen ein vorheriges Umschmelzen des Schrottes zu empfehlen ist. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 4. Nr. 10. 11—12. 1931.) EDENS.

O. Scarpa, *Untersuchungen über das italienische Aluminium*. Verss., Al u. seine Legierungen in elektr. Leitungen statt Cu zu verwenden. (Alluminio 1. 3—14. Jan.-Febr. 1932. Mailand, Polytechnikum.) G. WEISS.

H. Bohner, H. Buschlinger und H. Röhrig, *Übersicht über das Verhalten des Aluminiums gegenüber Stoffen der chemischen und der Nahrungsmittelindustrie*. Alphabet. Zusammenstellung des Verh. von Al gegen Chemikalien, Lebensmittel verschiedener Art, Brennstoffe, Tinte u. a. auf Grund der Erfahrungen der Al-Beratungsstelle, Einzelheiten im Original. (Aluminium 3. 301—37. Sept./Nov. 1931. Lautawerk u. Berlin.) GD.

W. Rosenhain, *Einige Grundsätze der Prüfung*. (Vgl. C. 1932. I. 2378.) Grundsätzliches zur Prüfung metall. Werkstoffe. (Metallurgist 1932. 57—58. Beilage zu Engineer. 29/4.) KUTZELNIGG.

N. P. Goss, *Durch Röntgenuntersuchungen läßt sich Zwillingsbildung im α -Eisen nachweisen*. (Vgl. C. 1929. II. 2721.) Durch Glühen von Stählen mit niedrigem C-Geh. nach Kaltverformungen von mehr als 90% findet eine Neuorientierung der Krystalle statt, die mit der Entstehung von Zwillingslamellen in α -Eisen zusammenhängt; die Zwillingslamelle liegt in der Walzrichtung. Bei Querschnittsverminderungen unter 90% findet keine Neuorientierung statt; nach der Rekristallisation besitzen einige Krystalle noch die durch die Kaltverformung erzeugte Orientierung. Bei Verformungen über 90% nimmt die Anzahl der entstehenden Zwillinge mit steigender Querschnittsverminderung zu, ferner ist sie abhängig von der nach der Verformung angewendeten Glühtemp. Ferner wird festgestellt, daß die Bldg. der Zwillinge während der Rekristallisation des Materials stattfindet. — Werden Proben mit der oben erwähnten Neuorientierung der Krystalle, also mit Ferritzwillingen, mit Querschnittsverminderungen unter 20% nochmals kaltgewalzt, so bleibt die Neuorientierung der Krystalle vorhanden, d. h. die Zwillinge sind bei mäßiger Kaltbearbeitung stabil. (Trans. Amer.

Soc. Steel Treating 18. 1238—45. 1930. Cleveland, Ohio, Newburgh Steel Works, American Steel & Wire Co.) EDENS.

Karolina Katz, *Über ein neues Abdruckverfahren zum makroskopischen Nachweis von Sulfideinschlüssen in Stahl*. Weder das BAUMANN-Verf. (Metallurgie 8 [1906]. 416) mit AgBr, noch das von HEYN u. BAUER bzw. ROYEN u. AMMERMAN (C. 1927. I. 3112) angegebene HgCl₂-Verf. führen zu einwandfreien Ergebnissen, da beim AgBr-Verf. die Gefahr besteht, daß neben Sulfideinschlüssen auch Phosphidanreicherungen im Stahl angezeigt werden, während das HgCl₂-Verf. viel weniger Sulfideinschlüsse anzeigen kann, als im Stahl vorhanden sind. Die Methode von NIESSNER (C. 1929. II. 2702) hat für die Unterscheidung zwischen Sulfid- u. Phosphideinschlüssen keine prakt. Bedeutung.

Das neue Abdruckverf. ist auf der Eig. der Pb-Salze begründet, mit H₂S schwarzes PbS zu bilden, während PH₃ keine Einw. zeigt. Zur Herst. des Abdruckes wird ein PbSO₄ enthaltendes *Celloidinpapier* verwendet; es wird hergestellt aus photograph. Celloidinpapier, aus dem durch Ausfizieren die Ag-Salze befreit sind. Das ausgewaschene Papier wird 5 Min. in 10⁰/₁₀ig. Pb-Nitratlsg. u. dann 2 Min. in 2⁰/₁₀ig. H₂SO₄ eingetaucht; dann wird es gewässert u. abgewischt. Es wird noch naß 1 Min. in 5⁰/₁₀ig. H₂SO₄ eingetaucht u. darauf die angeschliffene u. entfettete Fläche des zu untersuchenden Materials angedrückt. Nach 5 Min. wird der Schliff abgenommen u. das Papier gewässert. Der Abdruck zeigt kleinste Sulfideinschlüsse an. (Przemysl Chemiczny 15. 383—90. 1931. Lwów, Univ.) SCHÖNFELD.

Wirt S. Scott, *Über die Verwendung von dissoziiertem Ammoniak als Atmosphäre für das Glühen von Blechen und Bändern*. Beschreibung des Verf. (Iron Age 128. 1548 bis 1551. 17/12. 1931. Mansfield, Ohio, Westinghouse Electric Mfg. Co.) EDENS.

A. Jaeschke, *Kokillen zur Herstellung von Kokillengrauguß*. Über die chem. Zus., Herst. u. Verwendung von Grauguß- oder Stahlgußkokillen als Dauerformen zur Erzeugung von Hartguß. (Ztschr. ges. Gießereipraxis 53. 45. 24/1. 1932.) EDENS.

Walter M. Saunders sr. und **Walter M. Saunders jr.**, *Über den Einfluß von Steinkohle auf die Durchlässigkeit von Modellsand*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 3221 referierten Arbeit. (Foundry 60. Nr. 2. 29—30. 15/1. 1932.) EDENS.

F. W. Rüdell, *Amerikanische Vorschriften für Schmelzschweißung an Dampfkesseln und Druckgefäßen*. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwesen 13. 99—103. April 1932. Halle a. S.) LÜDER.

G. W. Plinke, *Die Beschaffenheit von Schweißdrähten*. Vf. gibt ein Bild über die Eig. der Schweißdrähte für Fe u. Nichteisenmetalle. Besonders hervorgehoben wird der Unterschied von elektr. Lichtbogenschweißungen, die mit nackter Elektrode erzeugt worden sind, gegenüber denen, die mit ummantelter Elektrode hergestellt wurden. Diese sind nicht nur in bezug auf die mechan. Eig., sondern auch auf die Korrosion jenen weit überlegen, wie an Zahlenbeispielen gezeigt wird. (Welding Engineer 17. Nr. 3. 27—31. März 1932. Chicago.) LÜDER.

H. M. Webber, *Kupferlötten in elektrischen Öfen in einer Wasserstoff-Atmosphäre*. Die Fähigkeit des Kupfers, in die Verbindungsstelle zweier Stahlstücke hineinzuzufießen, beruht auf Capillarkräften u. auf der Affinität von Cu zu Fe. Die Verbindungsstellen weisen eine große Festigkeit u. Gasdichte auf infolge der Tatsachen, daß Cu u. Fe feste Legg. bilden, ferner, daß das Cu längs der Korngrenzen in das Eisen eindringt, endlich infolge des Kornwachstums an den Verbindungsstellen. Es wird insbesondere auf die für das Kupferlötten erforderlichen hohen Temp. eingegangen, ferner auf die Zweckmäßigkeit der Verwendung einer H₂-Atmosphäre in den elektr. geheizten Öfen. Einige Ofentypen werden besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 1144—59. 1930. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) EDENS.

H. M. Webber, *Anwendung des Kupferschweißens unter atmosphärischer Kontrolle*. Die BUNDY TUBING CO. in Detroit stellt ein doppelwandiges, kupfergeschweißtes Stahlrohr her, wobei das Kupfer der Schweißnaht bei dem nachfolgenden Glühen eine gute Verb. zwischen den Rohrwänden nach der beigefügten Mikroaufnahme ergibt. Das Glühen des Rohres erfolgt in elektr. Glühöfen, deren Atmosphäre durch das Gasgemisch eines Elektrolen-Gaserzeugers, der eine Mischung von CO u. H₂ herstellt, immer stark reduzierend gehalten wird. (Iron Age 129. 670—71. 17/3. 1932.) NIKLAS.

O. L. Thomas, *Praxis des Beizens*. Allgemeines. — Ausrüstung. — Analyt. Kontrolle. Beizen für Chromstähle: 55 Teile HCl (20° Bé), 5 Teile HNO₃ (42° Bé), 40 Teile W. oder 5 Teile HCl (20° Bé), 5 Teile HNO₃ (42° Bé), 16 Teile H₂SO₄, 74 Teile

W., Temp. 66°. Nach dem Beizen u. Spülen in W. müssen die Werkstücke passiviert werden. (Halbstündige Einw. von 20%iger HNO₃ bei 66°.) (Metal Clean. Finish. 4. 167—70. März 1932.) KUTZELNIGG.

G. Dubbernell, *Das Glanzbrennen von Metallen und das Hafteln elektrolytischer Überzüge*. Die Haftfestigkeit galvan. Überzüge wird durch vorhergehendes Glanzbrennen des Grundmetalles sehr verbessert. Vf. führt dies, soweit es sich um polierte Metalle handelt, auf die Entfernung der kaltbearbeiteten Oberflächenschicht zurück. Zus. der empfohlenen Brenne: 491 cem W, 435 cem H₂SO₄, 2 cem HCl, 72 cem HNO₃. Sie ist für Messing, Cu u. Stahl geeignet. (Getrennte Lsgg. für Cu-Messing einerseits, Stahl andererseits!). Durch Vermehrung des Anteiles an H₂SO₄ kann die Einw. gemäßigt (beizen von Cu-Plattierungen!), durch Vermehrung der HNO₃-Menge verstärkt werden. HNO₃ allein wirkt zu heftig u. der Beizvorgang ist schwer zu beherrschen. (Metal Clean. Finish. 4. 133—36. März. 1932.) KUTZELNIGG.

Charles H. Eldridge, *Berechnung von Ampère-Minuten bei der Plattierung*. Tabellen zur Ermittlung der zur Abschcheidung eines Überzuges bestimmter Stärke bei gegebener Stromausbeute nötigen Ampère-Minuten. (Alkal. u. saures Cu-Bad, Cd-, Ni-Bad.) (Metal Ind. [New York] 30. 111—12. März 1932.) KUTZELNIGG.

Hans Heberling, *Bleimennige oder Eisenoxyd als Rostschutzmittel*. (Farbe u. Lack 1932. 161—62. 182—84. 6/4.) SCHEIFELE.

—, *Rostschutz durch das Atrament-Verfahren*. Beschreibung des Verf., Eisengegenstände in Lsgg. phosphorsaurer Salze mit dichten wasserunl. Phosphatschichten zu überziehen. (Papierfabrikant 29. 858. 29/11. 1931.) EDENS.

Jean Cournot, *Versuchsergebnisse über die Korrosion von nichtrostenden Stählen*. An 7 Stählen mit 18% Cr, 8% Ni, ferner an 1 Stahl mit 10% Cr, 23% Ni, sowie an 2 Stählen mit 13% Cr ohne Ni werden Korrosionsvers. durchgeführt, wobei der Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Korrosionszeit bei Verwendung verschiedener korrodierender Mittel ermittelt wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1091—93. 30/11. 1931.) EDENS.

Stanley Gill, *Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchungen über die Bodenkorrosion von Röhren*. Eine Besprechung der wichtigsten Ergebnisse der Unters. früherer Autoren über die Bodenkorrosion von gußeisernen Röhren, sowie über den Schutz der Röhren durch Anstriche. (Petroleum Engineer 2. Nr. 9. 82—93. 1931.) EDENS.

Staatsyndicaat Dr. Ledeboer II, Den Haag, Holland, *Verfahren zur Verarbeitung von Eisenerzen und Schwamm-eisen auf Eisen und Stahl* in Herdöfen mit direkter Erhitzung mittels sauerstoffarmer Gase, dad. gek., daß als Heizgase die prakt. nur CO₂ u. H₂O aufweisenden Verbrennungsprodd. eines nach dem Prinzip der Oberflächenverbrennung arbeitenden Brenners verwendet werden. (D. R. P. 547 542 Kl. 18 a vom 7/3. 1928, ausg. 30/3. 1932. Holl. Prior. 30/3. 1927.) GEISZLER.

Mitteldeutsche Stahlwerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erzielung hoher Verschleißfestigkeit und bestimmter Festigkeit bei Chrom-Nickelstählen mit 0,6% Kohlenstoff und je 0,3 bis 1,0% Chrom bzw. Nickel*, besonders für Radreifen, dad. gek., daß bei prakt. gleichbleibendem C-Geh. von 0,6% je nach der erforderlichen Festigkeit der Cr-Geh. in den Grenzen von 0,3—1,0% u. der Ni-Geh. in den Grenzen von 1,0 bis 0,3% bemessen wird u. zwar so, daß die Summe von Cr u. Ni immer prakt. 1,3% beträgt. (D. R. P. 547 615 Kl. 18 b vom 7/12. 1929, ausg. 1/4. 1932.) GEISZLER.

Hermann Joseph Schiffler, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen mit hoher Kerbzähigkeit und Zunderbeständigkeit* durch Auswalzen bei hohen Temp., dad. gek., daß zu ihrer Herst. ein Stahl verwendet wird, welcher Cr, Si u. Al enthält. — Die Geh.-Grenzen betragen für Cr 5—6%, für Si 0,8—1,2% u. für Al 0,5 bis 0,9%. Zur Erzielung einer hohen Warmstreckgrenze können Mo, V oder Ti, zur Erreichung einer hohen Verschleißfestigkeit Ti oder W, zur Desoxydation V, alle in Mengen von unter 1% zugesetzt werden. (Schwz. P. 149 751 vom 11/8. 1930, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 13/8. 1929.) GEISZLER.

Martin Miller's Sohn Akt.-Ges., Wien, *Verfahren zum Härten von Stahlbändern*, wobei das Stahlband während seiner Längsbewegung einen Glühofen, eine Abschreckvorr. u. eine Anlaßvorr. passiert, dad. gek., daß an der Eintrittsstelle des Kanalfens zum Glühen des durchgezogenen Stahlbandes C₂H₂ oder ein anderer KW-stoff eingeleitet u. entzündet wird, wobei das Stahlband mit einer Rußschicht überzogen wird, die es gegen Oxydation schützt u. beim Durchziehen durch die Backen der Abschreck-

u. der Anlaßvorr. ein die Reibung vermindernendes Mittel bildet. — Der Überzug läßt sich leicht nach dem Verlassen der Abschreck- oder Anlaßbacken durch Anblasen mit Preßluft oder einem anderen Gas entfernen. (Oe. P. 127 447 vom 9/12. 1929, ausg. 25/3. 1932.)

GEISZLER.

Soc. An. La Nouvelle Montagne, Engis, Belgien, *Verfahren zum Abrösten von Zinksulfat und Zinksulfid enthaltenden Mischungen auf Verbläseröstopparaten*, dad. gek., daß man in hoch schwefelhaltigen Beschickungen (über 8% S) für den Verbläserapp. die Menge des ZnSO₄ derart bemißt, daß auf 2 Mole des S, der über die zur Aufrechterhaltung der Rk.-Temp. notwendige Menge in der Beschickung vorhanden ist, etwa 3 Mole ZnSO₄ kommen. — Die Erfindung ermöglicht, die Abröstung von hoch schwefelhaltigen Erzen ohne Vorröstung auf dem Verbläserapp. vorzunehmen. (D. R. P. 546 494 Kl. 40 a vom 11/4. 1929, ausg. 21/3. 1932. Belg. Priorr. 5/1. u. 9/3. 1929.)

GEISZLER.

Henry Edwin Coley, London, *Verfahren zur Gewinnung von flüchtigen Metallen, besonders von Zink aus ihren Erzen*, bei dem die Metalldämpfe durch unmittelbare Berührung mit einer Kühlfl., besonders W. niedergeschlagen werden. Zur Erzielung reiner, besonders von feinen Rußteilchen freier Metalle leitet man die Aufschlammung der niedergeschlagenen Metalle in der Kühlfl. zunächst in eine Filterpresse, die nur die groben Metallteilchen zurückhält, während die feinen Rußteilchen in einer nachgeschalteten 2. Filterpresse zurückgehalten werden. Das gereinigte Filtrat dient zum Niederschlagen neuer Metallmengen. Die angegebene Arbeitsweise eignet sich besonders für die Behandlung von solchen Metalldämpfen, die durch Red. der h. Erze mit KW-stoffen oder KW-stoffe enthaltenden Substanzen erhalten wurden. (Oe. P. 126 976 vom 16/1. 1929, ausg. 25/2. 1932.)

GEISZLER.

Leopold Spira, Zürich, *Grammophonplatte*, dad. gek., daß dieselbe aus einer Zinkplatte besteht, auf welche auf der für die Tonaufnahme bestimmten Seite eine Messingschicht aufgebracht ist. — Die Messingschicht kann galvan. oder durch Plattieren auf die Zinkplatte aufgebracht werden. (Schwz. P. 150 974 vom 5/12. 1930, ausg. 1/2. 1932.)

GEISZLER.

Reinhold Kupfer, Berlin, *Unentflammbares Material für Zeichnungen, Dokumente u. dgl.*, bestehend aus einer reflektierenden Metallschicht, insbesondere Al. (E. P. 367 816 vom 15/9. 1930, ausg. 24/3. 1932.)

GROTE.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges., Schweiz, *Raffination von Aluminium und seinen Legierungen*. Neben oder an Stelle des im Hauptpatent vorgeschlagenen Al₂O₃ zur Entfernung der Erdalkalimetalle, des Mg u. von Carbiden aus Al oder Al-Legierungen durch Behandlung der Metalle im Schmelzfluß mit diesem Mittel, sollen AlF₃, Al₂S₃, Alkali-Al-Doppelsalze (z. B. Kryolith oder Alkali-Al-Sulfid), Alkalichloride, gegebenenfalls auch in Mischung mit Erdalkalichloriden oder andere Salze oder Salzmischungen verwendet werden, die bei Umsetzung mit CaO eine positive Wärmetönung ergeben. (F. P. 39 700 vom 30/1. 1931, ausg. 11/2. 1932. Zus. zu F. P. 628 495, C. 1928. I. 1580.)

GEISZLER.

American Magnesium Corp., Pittsburgh, Pennsylvania, übert. von: **Robert T. Wood**, Lakewood, und **Harold H. Block**, Cleveland, Ohio, *Magnesiumlegierung*. Die Legierung enthält neben Mg 0,1—15% Sn, 0,1—5% Zn u. 0,1—20% Cd. Außerdem können noch Pb von 0,1—10%, Mn von 0,1—0,5% u. Hg von 0,1—0,5% einzeln oder gemeinsam zugegen sein. Der Werkstoff besitzt neben guten mechan. Eigg. hohe Korrosionsbeständigkeit. (A. P. 1 850 612 vom 6/8. 1931, ausg. 22/3. 1932.)

GEISZLER.

H. A. Wilson Co., Newark, New Jersey, übert. von: **Romaine G. Waltenberg**, Roselle, **Henry Edwin Holbrook**, Irvington, und **Bret Brenner**, Elizabeth, New Jersey, *Rutheniumlegierung*, enthaltend 50—90% Ru u. Pt, Ir, Rh, einzeln oder gemeinsam als Rest. Der Werkstoff eignet sich besonders für elektr. Kontakte. (A. P. 1 850 818 vom 6/3. 1931, ausg. 22/3. 1932.)

GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schweißen von Metallen und Legierungen*. Die betreffenden Metallstücke werden in der Umgebung der Schweißstelle mit einem Lötrohr o. dgl. in Schmelzfluß gebracht. Sodann wird in der Flamme zwischen einem metall. Hilfsdraht u. dem Metallstück ein elektr. Lichtbogen erzeugt. (Belg. P. 358 110 vom 12/2. 1929, Auszug veröff. 19/8. 1929. D. Priorr. 13/2. 1928.)

DR.

Alloy Welding Processes Ltd., Islington, *Elektroden für Lichtbogenschweißung*. Die Elektrode wird mit einer feuchtigkeitsundurchlässigen Schicht überzogen, z. B. mit Celluloselack. (Hierzu vgl. E. P. 307 760; C. 1929. II. 3171.) (Belg. P. 356 309 vom 1/12. 1928, Auszug veröff. 25/6. 1929. E. Priorr. 13/12. 1927.)

DREWS.

John de Frene, England, *Verzierungsverfahren für Metall*. Gut vorzinnertes Blech wird gereinigt u. dann werden von Hand die Stellen, die unverändert bleiben sollen, nach Art eines Negatives mit einer Schutzfarbe bemalt. Nach dem Trocknen der Farbe wird eine bronzierende Fl. einwirken gelassen, dann gewaschen u. die Schutzfarbe mit Lösungsm. entfernt. Zuletzt wird das Ganze lackiert. (F. P. 692 793 vom 26/3. 1930, ausg. 10/11. 1930.)

BRAUNS.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zum Aufbringen eines Schutzüberzuges auf metallische Gegenstände*. Es wird eine Lsg. oder Suspension von härtbaren Kunstharzen in Tceeröl auf einen vorher oder während des Aufbringens erhitzten metall. Gegenstand aufgebracht. Evtl. wird dem Tceeröl Anthracenöl (Kp. über 300°) zugesetzt. (F. P. 714 184 vom 1/4. 1931, ausg. 9/11. 1931. D. Prior. 3/5. 1930.)

BRAUNS.

Aeronautical Research Ctte, Reports and memoranda 1431. Age hardening of aluminium alloys. London: H. M. S. O. 1932. 1 s. 3 d. net.

IX. Organische Präparate.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von **John Philip Baxter**, **William Arthur Meredith Edwards** und **Ramsay Middleton Winter**, *Herstellung von Acetylen und Vinylchlorid*. Man leitet Äthylendichlorid mit etwa der 8-fachen Menge W.-Dampf verdünnt mit großer Geschwindigkeit durch eine auf 800—1000° heiße, gegebenenfalls mit Bimsstein gefüllte Rk.-Kammer. Man kann auch in Ggw. anderer Verdünnungsmittel, z. B. HCl, N₂ oder CO₂ arbeiten. (E. P. 363 009 vom 19/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.)

DERSIN.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., übert. von: **Adolf Gorhan**, Wien, *Herstellung von wasserfreiem Äthylalkohol* aus verd. A. in Dampfform durch Behandlung mit Salzen, die befähigt sind, durch Aufschmelzen W. abzugeben u. dabei nicht in einen festen Zustand übergehen, in geschmolzenem Zustande oder in A. gel. im Gegenstrom. Dazu eine Abbildung. (E. P. 368 793 vom 5/9. 1930, ausg. 7/4. 1932. D. Prior. 9/9. 1929.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Kropp**, Wuppertal-Elberfeld), *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten von α , β -substituierten Acroleinen mit aromatischen Basen* (mit Ausnahme des Tiglinaldehyds), 1. dad. gek., daß man die Komponenten aufeinander einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man die Rk. in Ggw. von Lösungs- oder Kondensationsmitteln ausführt. Hierzu vgl. das Ref. über E. P. 264 674; C. 1927. II. 986. Nachzutragen ist folgendes: Als Acroleinderiv. läßt sich auch α -n-Amyl- β -phenylacrolein verwenden. Geeignete Amine sind außer Anilin auch *p*- u. *m*-Toluidin sowie α -Naphthylamin. Die Kondensationsprodd. haben vermutlich die allgemeine Formel CHR₁:CR₂:CH:NR₃ (R₁, u. R₂ = Alkyl, R₃ = Aryl). (D. R. P. 545 692 Kl. 12 o vom 7/8. 1925, ausg. 4/3. 1932. A. P. 1 845 755 vom 6/3. 1926, ausg. 16/2. 1932. D. Prior. 6/8. 1925.)

NOUVEL.

Emil Hene, Berlin, *Herstellung von Kaliumformiat* aus K₂SO₄ u. Ca-Formiat durch Umsetzung in wss. Lsg. — 500 Liter einer wss. Lsg. von 130 kg Ca-Formiat werden versetzt mit 117 kg K₂SO₄ (90% ig.). Nach 1 Stde. Rühren wird der Nd. abfiltriert u. die Lsg. mit 160 kg K₂SO₄ bei 30—40° 1 Stde. lang verrührt. Nach dem Filtrieren der K-Formiatlg. wird der Nd. mit Ca-Formiatlg. wieder verrührt, dabei bildet sich fast reines CaSO₄ u. die Lsg. enthält etwa 52 kg Ca-Formiat u. 114 kg K-Formiat in ca. 500 Liter Fl. (E. P. 366 556 vom 8/10. 1930, ausg. 3/3. 1932.)

M. F. MÜLLER.

British Celanese Ltd., London, **Horace Finningley Oxley**, **Walter Henry Groombridge** und **William Challis**, Spondon, *Herstellung von Essigsäure* durch Oxydation von fl. Acetaldehyd u. durch Auswaschen der Gase oder Dämpfe, die den Rk.-Raum verlassen, mit einer Fl., z. B. mit konz. Essigsäure oder Eg. (E. P. 366 022 vom 27/10. 1930, ausg. 25/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

British Celanese Ltd., London, und **John Herbert Geoffrey Plant**, Spondon, *Katalytische Herstellung von Essigsäure und deren Methyl ester* aus Methylalkohol oder Methoxygruppen enthaltenden Verb., z. B. Dimethyläther oder Methylestern, wie Methylformiat, durch Behandlung mit CO in Ggw. von Phosphorsäuren oder sauren Phosphaten, zweckmäßig unter Druck. — Ein Gemisch von 60 bis 65 Vol. CO, 1—2 Vol. W.-Dampf u. 1 Vol. Methylalkohol-Dampf wird unter Druck bei 190—210 at u. 300—320°

in Ggw. von HPO_3 mit ca. 0,5% Geh. an Cu oder Cu-Verbb. erhitzt. Dabei bildet sich *Essigsäure*. (E. P. 361 378 vom 20/8. 1930, ausg. 17/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Produits Chimiques Purs, Frankreich, Gewinnung von konzentrierter *Essigsäure* aus verd. wss. Lsgg., z. B. aus Holzessig, aus den verd. sauren Lsgg. der Celluloseacetatherst. u. a., durch Extraktion mit *phenol. Fl.* Ebenso können auch andere aliph. Säuren, z. B. *Buttersäure* mittels *Kresol*, extrahiert werden. (F. P. 714 219 vom 28/6. 1930, ausg. 10/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Richard Müller** und **Erich Rabald**, Mannheim), Verfahren zur Darstellung von Säureanhydriden durch therm. Spaltung der entsprechenden Säuren, dad. gek., daß als Gefäßmaterial aus Cu u. Ag bestehende Legierungen mit einem Ag-Geh. von etwa 6—30% Verwendung finden. Die Darst. von *Essigsäureanhydrid* wird beschrieben. (D. R. P. 548 369 Kl. 12o vom 10/9. 1930, ausg. 11/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Mohr**, Ludwigs-hafen a. Rh., und **Bernhard Wurzschnitt**, Mannheim), Herstellung von komplexen *Aluminiumverbindungen*, dad. gek., daß man auf wss. Lsgg. von *Oxalsäure* (I), *Malonsäure* oder aliph. Oxysäuren, mit Ausnahme der *Gluconsäure*, *Alkalialuminate* für sich oder zusammen mit Alkali- bzw. Mg-Carbonaten oder -Oxyden u., soweit die angewendeten Säuren komplexe Erdalkaliverbb. zu bilden vermögen, auch zusammen mit Erdalkalicarbonaten oder -oxyden einwirken läßt. — Trägt man z. B. in eine sd. wss. Lsg. von 3,78 kg I in 10 l W. 1,27 kg *Na-Aluminat* (II) (21,1% Al, 23% Na) u. 920 g W.-freies Na_2CO_3 ein, so erhält man eine Verb. $\text{Na}_6\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6$. — Setzt man I mit II u. MgO um, so erhält man $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (bei 100° getrocknet). Weiter lassen sich darstellen mit *Weinsäure*: $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_5\text{Na}_3\text{K}_2\text{Al}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, — ferner $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_4 \cdot (\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{OH})_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, — mit *Milchsäure*: $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5)_2\text{Na}_2\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Aus I u. *K-Aluminat* läßt sich erhalten: $\text{K}_6\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. — Die Verb. sollen als Textilhilfsmittel, als Hilfsmittel für die Bauchemie oder als Heilmittel verwendet werden. (D. R. P. 540 326 Kl. 12 o vom 28/1. 1930, ausg. 21/12. 1931.) ALTPETER.

Georg Bredig und **Egon Elöd**, Karlsruhe, *Katalytische Herstellung von Cyanwasserstoff*, dad. gek., daß *Athylen* oder C_2H_2 oder solche enthaltende Gasgemische, z. B. *Kokereigase*, in Ggw. von Gemischen aus Quarz u. Tonerde als Kontaktkörper bei Temp. von etwa 800—1100° auf NH_3 -Gas oder dicses enthaltende Gasgemische, gegebenenfalls unter Zusatz von Schutzgasen, wie H_2 , zur Einw. gebracht werden. — Es wird ein an HCN besonders reiches Endgasgemisch erreicht. (D. R. P. 548 798 Kl. 12 k vom 9/9. 1927, ausg. 20/4. 1932.) DREWS.

I. G. Farbeindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Kuß** und **Max Günther**, Mannheim), Herstellung von *Harnstoff* oder *harnstoffhaltigen Produkten*. (D. R. P. 541 228 Kl. 12o vom 30/12. 1928, ausg. 15/1. 1932. — C. 1930. II. 2959 [F. P. 687188].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Kuß** und **Max Günther**, Mannheim), Verfahren zur Herstellung von *Harnstoff* oder *harnstoffhaltigen Produkten*, dad. gek., daß man neben den Carbamaten oder anderen Verb. des Ammoniaks u. der Kohlensäure als Zusätze wasserentziehende Mittel verwendet in einer Menge, die zur Bindung des bei der Umsetzung frei werdenden, nicht anderweitig gebundenen W. ausreicht. Dazu zwei Beispiele. (D. R. P. 548 435 Kl. 12o vom 6/8. 1929, ausg. 12/4. 1932. Zus. zu D. R. P. 541 228; vgl. vorst. Ref.) M. F. MÜLLER.

Dow Chemical Co., übert. von: **William H. Williams**, Michigan, V. St. A., Herstellung *aromatischer Aminverbindungen*. *Chlorbenzol* oder *Brombenzol* wird zwecks Darst. von *Anilin* mit NH_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. CaCl_2 in Ggw. eines Cu-Katalysators erhitzt (etwa 36 Stdn., 175°, 200 Pfund Druck je Quadratzoll). Statt Erdalkalihydroxyd kann man auch Alkalien, statt CaCl_2 , auch ZnCl_2 oder AgCl verwenden. (A. P. 1 840 760 vom 26/8. 1926, ausg. 12/1. 1932.) ALTPETER.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., übert. von: **John Frei**, Wilmington, V. St. A., Herstellung von *Diphenylamin* und anderen *Diarylaminen*. Man erhitzt *Arylamine* in Ggw. von Katalysatoren zum Sieden, wobei man zwecks Vermeidung von Zers. der Rk.-Prodd. den Kp. während der Rk. herabdrückt. Z. B. werden 10 Teile *Anilin* u. 1 Teil *Anilinhydrochlorid* auf 300° unter Druck erhitzt, worauf man die Gase durch einen Rückflußkühler gehen läßt; die k. NH_3 -Dämpfe läßt man in die Vorr. zurücktreten, wodurch die Temp. des Autoklaveninhaltes herabgedrückt wird. Sobald etwa 75% *Diphenylamin* gebildet sind, sinkt der Druck auf etwa 70 Pfund/Quadratzoll. — Aus *p-Phenetidin* u. *1-Naphthylamin* in Ggw. von 0,02 Teilen *Sulfamilsäure* erhält

man *p*-*Athoxyphenyl- α -naphthylamin*. (A. P. 1 840 576 vom 22/12. 1926, ausg. 12/1. 1932.) ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von festen beständigen Diazopreparaten*. Hierzu vgl. das Ref. über F. P. 697 425; C. 1931. II. 1638. Nachzutragen ist folgendes: Geeignete Amine sind außer den dort angeführten auch *4-Chlor-2-nitranilin*, *4-Chlor- α -anisidin*, *4-Nitro- α -anisidin*, *5-Nitro- α -anisidin* u. *Dianisidin*. Die Fällung kann auch mit *1-Chlorbenzol-3,5-disulfonsäure* ausgeführt werden. (Schwz. P. 147 665, 147 666, 147 667, 147 668, 147 669, 147 670, 147 671, 147 672, 147 673, 147 674, 147 675, 147 676, 147 677 u. 147 678 vom 17/6. 1929, ausg. 1/9. 1931. Zuss. zu Schwz. P. 145 444; C. 1931. II. 4124.) NOUVEL.

Knoll A.-G., Ludwigshafen, **Gustav Hildebrandt** und **Wilfrid Klavehn**, Mannheim, *Herstellung von 1-1-Phenyl-2-methylaminopropan-1-ol*, dad. gek., 1. daß man *linksdrehendes 1-Phenylpropan-1-ol-2-on* (I) mit CH₃NH₂ kondensiert u. das Kondensationsprod. gleichzeitig oder nachträglich mit Red.-Mitteln, wie aktiviertem Al in Ggw. von W. oder H₂ in Ggw. eines Pt-Katalysators behandelt. — 2. daß man — unter Umgehung der Reindarst. des I — Destillate oder Auszüge aus I enthaltenden Gemischen verwendet, wie sie z. B. bei der Vergärung von Zuckern oder von zuckerhaltigen Prodd. in Ggw. von C₆H₅CHO entstehen. — Hierzu vgl. E. P. 360 334; C. 1932. I. 739. (D. R. P. 548 459 Kl. 12q vom 9/4. 1930, ausg. 13/4. 1932.) ALTPETER.

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, *Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* durch Einw. von gasförmigen Methylhalogeniden auf *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (I) nahe bei Atmosphärendruck in fl. Phase. Die Rk. kann unter Zugabe von Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. — Man leitet z. B. CH₃Cl in eine 130—135° w. Lsg. von I in Methylpyridin (Kp. 129—146°) 48 Stdn., löst dann nicht methyliertes I mit NaOH heraus u. trennt das Lösungsm. im Vakuum ab. Die Ausbeute beträgt etwa 90%. — Man schiebt eine Lsg. von I in Anisol durch eine mit Füllkörpern gemischte Kolonne bei 135° einem Strom von CH₃Br entgegen (Dauer 10 Stdn.). — Als Verdünnungsmittel kann auch die Dimethylverb. dienen. (E. P. 367 797 vom 19/11. 1930, ausg. 24/3. 1932. F. P. 720 289 vom 21/7. 1931, ausg. 17/2. 1932. E. Priorr. 19/11. 1930 u. 10/6. 1931.) ALTPETER.

Boots Pure Drug Co. Ltd., **Alexander Peter Tawse Easson** und **Frank Lee Pyman**, Nottingham, England, *Darstellung von Glyoxalinabkömmlingen*. Durch Einw. von wss. NaOH auf *Aminoacetal* in Ggw. von CS₂, Ausfällen der Rk.-M. mit bas. Pb-Acetat bei 0°, anschließendes Erwärmen auf W.-Badtemp. erhält man *Acetalylthio-carbinid* (I), Kp.₄₀ 130°. — Erwärmt man dieses mit 1 Mol. *Anilin* 1 Stde. auf 100°, so erhält man *Phenylacetalylthioharnstoff*, F. 96—97°. — Bei der Einw. von *8-Amino-chinolin* auf I (1 Stde. bei 100°) entsteht zunächst *Acetalylchinolythioharnstoff*, der unmittelbar durch 1std. Erwärmen mit verd. H₂SO₄ in *1-(Chinoly-8)-2-thiolglyoxalin* überführt wird, F. über 295°, das Hydrochlorid ist in verd. HCl wl. Läßt man hierauf h. HNO₃ (2,5-n.) einwirken, so entsteht *1-(Chinoly-8)-glyoxalin*, F. 124—125°, F. des Hydrochlorids 244—245°. — Aus I u. *2-Aminochinolin* erhält man *2-Chinolyacetalylthioharnstoff*, F. 138—139°, der mit verd. H₂SO₄ in *1-(Chinoly-2)-2-thiolglyoxalin* übergeht, F. 260—261°; durch Oxydation mit HNO₃ erhält man aus letzterem *1-(Chinoly-2)-glyoxalin*, F. 120—121°, F. des Monohydrochlorids 217—218°. — *6-Methoxy-8-amino-chinolin* liefert in gleicher Weise über ein *Thiolglyoxalinderiv.* vom F. 294° das *1-(6-Methoxychinoly-8)-glyoxalin*, F. 139°, F. des Monohydrochlorids 243—244°. — Aus I u. β -*Aminoäthylalkohol* erhält man *1-(β -Oxyäthyl)-2-thiolglyoxalin*, F. 150—151° u. hieraus das *1-(β -Oxyäthyl)-glyoxalin*, Kp.₂₀ 202—206°, F. 40°. — Setzt man *Aminoessigsäureäthylester* mit I um, so entsteht nach Oxydation des Zwischenprod. *Glyoxalin-I-essigsäure*, F. 264—265°. (E. P. 365 281 vom 20/12. 1930, ausg. 11/2. 1932.) ALTP.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

P. W. Cunliffe, *Die Lichtechtheit gefärbter Materialien*. (Wool Record textile World 41. 525—27. 581. 588—89. World Paper Trade Rev. 97. 843—47. Textile Recorder 49. Nr. 588. 62—63. Paper-Maker 83. Transact. 156—58. 17/3. 1932. — C. 1932. I. 2772.) FRIEDEMANN.

—, *Netz- und weichmachende Mittel, die Laugen und Salzen widerstehen*. Die Löslichkeit aliph. u. arom. Sulfosäuren von hohem Mol.-Gew. in alk. Laugen läßt sich durch Zusatz organ. Oxyverb., wie Glykol-, Milch-, Wein-, Citronen-, Phenylglykol-

u. Ketonensäuren erheblich verbessern. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. Nr. 14. Textilchemiker u. Colorist 13. 26. 3/4. 1932.) SÜVERN.

A. J. Crockett, *Kleiderfärberei — eine Seite der Färberei von Mischgeweben*. Schwierigkeiten der Kleiderfärberei: Einfluß von Licht u. Schweiß auf die Anfärbung von Geweben; das Färben mit *Anilinschwarz* u. die Behandlung von Stoffen mit *Acetatseide*. (Journ. Soc. Dyers Colourists 48. 83—84. April 1932.) FRIEDEMANN.

L. Eckert, *Die Schwierigkeiten beim Färben von Mischgeweben aus Baumwolle und Kunstseide (Viscose)*. Vorschriften für die Anwendung verschiedener Farbstoffgruppen. (Kunstseide 14. 119—20. April 1932.) SÜVERN.

—, *Umfärben gefärbter Phantasiestoffe*. Ratschläge für das Abziehen u. Umfärben buntgewebter oder gestrickter Gewebe. (Wool Record textile World 41. 689—90. 31/3. 1932.) FRIEDEMANN.

Julius Frank, *Druckfarbe und atmosphärische Bedingungen im Maschinensaal*. Druckfarbe wird von irregulären atmosphär. Bedingungen u. anormaler Feuchtigkeit beeinflusst. (Trans. A. S. M. E. Printing Industries 51. Nr. 11. 11—14. 1929.) HAMB.

Otto W. Fuhrmann, *Papier und der Einfluß der Bedingungen des Maschinensalles auf dasselbe*. Über Störungen durch Feuchtigkeitsveränderungen im Drucksaal wird berichtet. (Trans. A. S. M. E. Printing Industries 51. Nr. 11. 9—11. 1929.) HAMB.

Harry C. Cole und Joseph S. Pecker, *Das Grammerverfahren als Vorbeugungsmittel gegen Abschmutzen*. Das GRAMMER-Verf. besteht darin, geschm. Wachs in feinsten Verteilung auf die Oberfläche der Drucke zu verstäuben, um durch das erhärtete Wachs eine mechan. Trennung der frischen Drucke zu erreichen. (Trans. A. S. M. E. Printing Industries 51. Nr. 11. 16—18. 1929.) HAMBURGER.

E. O. Reed, *Papier und Verdrückbarkeit*. Die Möglichkeiten der Papierglättung, der Einfluß des Feuchtigkeitsgeh. im Papier u. das Verh. von Druckfarben zu Papier werden besprochen. (Trans. A. S. M. E. Printing Industries 52. No. 19. 17—19.) HAMB.

W. Armstrong Storey, *Erdfarben*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1932. I. 2096. referierten Arbeit. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. 15. 33—54. Febr. 1932.) KÖNIG.

B. Hubert, *Neue Anwendungsmöglichkeiten für Titanweiß*. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 679—82. März 1932.) SCHEIFELE.

E. Klumpp, *Patente über Zinkoxyd*. Aus den Patenten über Zinkoxyd geht hervor, daß für die Herst. von hochwertigem Zinkweiß hauptsächlich das Retorten- u. das Herdverf. in Betracht kommen, u. zwar wird das reinste Zinkweiß nach dem ersten Verf. aus Zinkmetall gewonnen. Eine Ergänzung des Retortenverf. ist das elektrolyt. Verf. zur Herst. von Zink. Nach anderen trockenen Verff. ist gewöhnlich ein nur zur Verhüttung geeignetes Zinkoxyd zu erzielen. Aus den Laugen der chlorierenden Röstung von kupfer- u. zinkhaltigen Schwefelkiesen läßt sich kein Zinkweiß herstellen. Die Laugen werden entweder zu Zinkoxyd für die Verhüttung oder auf Lithopone verarbeitet. (Farben-Ztg. 36. 1773—74. 1931.) SCHEIFELE.

W. Ludwig, *Über Kalkspat und leichte Farben*. Kalkspat besitzt geringes spezif. Gewicht (2,6) u. ist im Gegensatz zu Leichtspat (Lenzin) nicht hygroskop. Die mit Kalkspat versetzten Farben haben den Nachteil, daß sie beim streichfertigen Anreiben mehr Öl benötigen als Schwerspat u. Lenzin. Das Verhältnis des Ölbedarfs bis zur Streichfertigkeit wird bei Schwerspat:Lenzin:Kalkspat mit 6:8:9 angegeben. Infolge des hohen Ölbedarfs kommt Kalkspat fast immer nur zusammen mit Schwerspat als Farbsubstrat zur Anwendung, wobei der Kalkspatgeh. nicht mehr als 25—30% des Substrats ausmachen soll. Ein höherer Kalkspatzusatz ist auch deshalb nicht angängig, weil feinstgemahlener Kalkspat nicht so fein ist wie Schwerspat u. weil er sich infolge seines hohen Füllvol. mit Farbkörpern ziemlich schwer vollständig ausreiben läßt. Kalkspat hellt die Farben weniger auf als Kreide, aber stärker als Schwerspat. In Verb. mit Schwerspat ist Kalkspat überall dort als Substrat verwendbar, wo sonst Schwerspat allein verwendet wird, also als Zusatzmittel zu Blei- u. Zinkchromaten, als Substrat für Pigmentfarblacke, wie Echttrot, Signalrot, ferner als spezif. leichtes Substrat in Spirituslackfarben. Schließlich eignet sich Kalkspat auch zur Verwendung in Fassadenfarben u. Wasserglasfarben. (Farbe u. Lack 1931. 422.) SCHEIFELE.

D. H. S. Forbes, *Konsistenz von Anstrichfarben*. Ausflockung von Anstrichfarben nach der elektr. u. nach der Kohäsionstheorie. (Oil Colour Trades Journ. 81. 1181—84. 22/4. 1932.) SCHEIFELE.

André Nauroy, *Die Versuche über Schnellbewitterung*. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 683—84. März 1932.) SCHEIFELE.

W. Toeldte, *Über die Härte von Anstrichen*. Vgl. hat das von ihm ausgearbeitete Verf. zur Best. der Härte von Anstrichen (vgl. C. 1931. II. 1495) dahin abgeändert, daß die Messung mittels einer einfachen Zusatzvorr. im Zerreibapp. ausgeführt wird. Die ermittelte Zugkraft bildet das Maß für die Härte. (Farben-Ztg. 37. 1017. 16/4. 1932.)

SCHEIFELE.

Julius Bekk, *Die „Farbkraft“-Bestimmung von Druckfarben*. (Vgl. C. 1931. II. 3270.) Eine brauchbare laboratoriumsmäßige Druckfarbenunters. muß den Einfluß, den das Papier auf die Schwärzungsverhältnisse ausübt, weitgehend berücksichtigen, was lediglich im Wege der photometr. Auswertung von Drucken möglich ist, die mit bekannten Farbmengen hergestellt worden sind. Die Ergebnisse stehen mit den betriebsmäßigen Ergiebigkeitsbest. in guter Übereinstimmung, sofern berücksichtigt wird, daß die Voraussetzung der laboratoriumsmäßigen Unters. dem ziemlich verwinkelten Begriff der prakt. Ergiebigkeit nicht in allen Punkten entsprechen kann. Die „Farbkraft“ ist das zahlenmäßige Verhältnis der verdrukten Farbmenge zur erzielten Schwärzung, während die „Ergiebigkeit“ der tatsächliche Farbverbrauch beim Auflagedruck ist. Der effektive Farbenverbrauch würde den Farbkraftzahlen vollkommen entsprechen, wenn für die Einregulierung der Farbgebung beim Auflagedruck lediglich eine bestimmte einzuhaltende Druckschwärzung maßgebend wäre. Das ist aber nicht immer der Fall, da außer der Farbkraft für die prakt. Ergiebigkeit auch die Verdruckbarkeit der jeweiligen Farbe mitbestimmend ist, die gelegentlich die erwünschte Druckschwärzung nicht erreichen läßt. Die Farbkraftmethode ist auch für Buntfarben anwendbar, wenn man im Gegensatz zu den schwarzen Drucken, die lediglich mit einem Graufilter bekannter Opacität photometr. ausgewertet werden, bei der Messung der Buntfarben drei (blauviolett, grün, orangerot) oder mehr Filter benutzt. Für die eigentliche Farbkraft ist der komplementäre Anteil (bei roten Farben der Grünanteil) bestimmend, während der Rotanteil in diesem Falle die Leuchtkraft, der Blauanteil bzw. sein Verhältnis zum Rotanteil die Nuance der Farbe angibt. (Dtsch. Drucker 38. 65. 1931.)

HAMBURGER.

T. Hamburger, *Über Untersuchungen von schwarzen Druckfarben*. Die eingehende chem. Analyse einer schwarzen Druckfarbe hat für den Druckereibetrieb kein prakt. Interesse. Der Drucker verlangt von einer laboratoriumsmäßigen Unters. lediglich Aufschluß über die Eignung der Druckfarbe für den gedachten Zweck. Die Best. des Körpergeh. einer Druckfarbe interessiert nur insoweit, wie man aus dieser Feststellung Rückschlüsse auf ein eventuelles „Zusetzen“ der Farbe ziehen kann. Die Best. des Körpergeh. wird erst sinnvoll in Verb. mit einer Best. der Farbtiefe. Das Zusetzen einer Farbe ist meist in einem zu hohen Körpergeh. bei ungenügender Farbtiefe begründet. Zweckmäßig verwendet man zur Best. des Körpergeh. in Druckfarben die Apparatur zur Kaltextraktion nach HEIDUSCHKA u. MUTH (C. 1929. I. 1282). (Chem.-Ztg. 55. 962. Dez. 1931.)

HAMBURGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Julius Eisele, Ludwigshafen a. Rh., und Fritz Graf, Rheingönheim), *Emulgierungs- und Benetzungsmittel* aus ganz oder teilweise neutralisierten oder verseiften Oxydationsprodd. von Paraffinkohlenwasserstoffen, gek. durch einen Geh. an wasserlöslichen Salzen in solchen Mengen, daß die Konz. der Salze in den gebrauchsfertigen Lsgg. u. Emulsionen 0,04—2°/o beträgt. (D. R. P. 548 442 Kl. 23c vom 6/10. 1927, ausg. 12/4. 1932.) RICHTER.

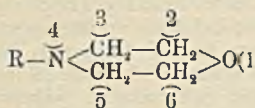
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Netz-, Reinigungs-, Egalisier-, Weichmachungs- und Dispergiertmittel*, enthaltend saure Ester aus 7,18-Stearylenglykol u. mehrbas. Säuren, die noch mindestens eine stark saure Gruppe enthalten, oder deren Salze. Z. B. 7,18-Stearylenglykolschwefelsäureester. (D. R. P. 549 667 Kl. 23c vom 18/12. 1930, ausg. 29/4. 1932.) RICHTER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Schwefelsäureestern*. Man behandelt die zu veresternden Stoffe mit den Additionsverb. aus SO₂ u. organ. Basen. — Z. B. wird in W.-freies Pyridin unter Köhlen ClSO₂H getropft u. die erhaltene M. bei 30—35° in Ricinusöl eingetragen. Die Rk.-Fl. wird mit NaOH neutralisiert, das Filtrat von Pyridin durch Vakuumdest. (50°) befreit u. der Rückstand durch wenig W. in 2 Schichten getrennt. — In gleicher Weise läßt sich Ricinusölsäure, eine Lsg. von Schellack in Pyridin oder von Bakelit A in Pyridin umsetzen. Die Prodd. sollen als *Textilhilfsm.* verwendet werden; sie sind an sich oder als Na.-Salze in W. ll. (Schwz. PP. 149 091 vom 28/5. 1930, ausg. 2/11. 1931; 151 131, 151 132, 151 133 [Zus.-Pat.] vom 28/5. 1930, ausg. 16/2. 1932.) ALTPETER.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Georg Kränzlein und Heinrich Vollmann**, Frankfurt a. M.-Höchst, *Verfahren zum Färben und Bedrucken von pflanzlichen Fasern mit Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man als Farbstoff 4,5,8,9-Dibenzpyrenchimon-3,10 oder seine Substitutionsprodd. verwendet, die durch Alkylgruppen oder Halogen oder beide substituiert sind. (A. P. 1 823 946 vom 2/8. 1928, ausg. 22/9. 1931.)

SCHEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben oder Drucken von Textilstoffen, die frei von Seide sind*, dad. gek., daß man Färbepäpde oder Druckpasten verwendet, die ein oder mehrere *Morpholine* enthalten, die frei von



chromophoren Gruppen sind, z. B. Morpholine von nebenstehender allgemeiner Formel, in der R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylrest bedeutet, der auch substituiert sein kann, z. B. durch eine OH- oder NH₂-Gruppe, u. in der ein oder mehrere H-Atome des heterocycl. Ringes durch Alkylreste ersetzt sein können. Es können verwendet werden z. B. *N-Methyl-, 2,6-Dimethyl- oder N-ω-Oxy-äthylmorpholine, N-Phenyl- oder N-Cyclohexylmorpholine*. Man kann die Farbstoffe mit den Morpholinen auch zu einem Präparat vereinen, bei Küpenfarbstoffen mit oder ohne weiteren Zusatz von Reduktionsmitteln. Infolge des großen Dispergiervermögens der Morpholine finden sich die Farbstoffe in den pasten- oder pulverförmigen Farbstoffpräparaten in fein verteiltem Zustande. (E. P. 362 061 vom 24/9. 1930, ausg. 24/12. 1931.)

SCHEDES.

J. & J. M. Worall Ltd., Harry Livsey und George Edward Holden, Manchester, *Verfahren zum Färben von Samt mit einem Flor aus Acetalseide u. einem Grund aus Baumwolle*, dad. gek., daß man den Flor ganz oder teilweise mit einer Lsg. von regenerierter Cellulose in Alkali imprägniert oder bedruckt, trocknet, das Alkali mit Essigsäure neutralisiert u. dann mit Baumwollfarbstoffen ausfärbt. Die nicht imprägnierten Stellen des Flors bleiben ungefärbt, während der Grund u. die imprägnierten Stellen gefärbt werden. Zum Imprägnieren verwendet man eine 8—12%ig. Cellulose-lsg., zum Bedrucken eine Lsg. von so großem Cellulosegeh., daß die Lsg. pastenförmige Konsistenz hat u. ohne Verdickungsmittel unmittelbar zum Drucken verwendet werden kann. (E. P. 365 182 vom 12/8. 1930, ausg. 11/2. 1932.)

SCHEDES.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Droste und Max Werner**, Leverkusen-Wiesdorf), *Herstellung hochwertiger trockener Farbkörper (Pigmente)*, dad. gek., daß schnell seifenbildende Farbkörper mit anderen Farbkörpern in annähernd dichtester Packung gemischt werden. — Prakt. wird die dichteste Packung dadurch ermittelt, daß man das größte Schüttgewicht feststellt. Hierdurch wird erreicht, daß die zum Streichfähigmachen erforderliche Ölmenge nicht größer wird, als zu ihrer möglichst vollständigen Umwandlung in Metallseifen erforderlich ist. (D. R. P. 548 525 Kl. 22 f vom 27/8. 1927, ausg. 16/4. 1932.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Georg Grimm**, Heidelberg, und **Eckert Lederle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von roten Mineralfarben aus Mischkristallen von BaSO₄ u. Alkalipermanganat*, 1. dad. gek., daß man eine Lsg. von Ba(NO₃)₂ in Alkalipermanganatlsg. mit H₂SO₄ fällt u. die freigesetzte HNO₃ mit BaCO₃ umsetzt, worauf die Fällung mit H₂SO₄ von neuem durchgeführt wird usw., gegebenenfalls unter Ersatz des bei der Mischkristallbildung verbrauchten Permanganats, u. der Nd. in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. — 2. dad. gek., daß neben H₂SO₄ noch Säuren vom Typus H₂XO₄, zur Fällung verwendet werden, wobei X ein sechswertiges Atom, wie Se, Cr, Mo usw. bedeutet. (D. R. P. 549 664 Kl. 22 f vom 30/10. 1930, ausg. 29/4. 1932.)

DREWS.

Krebs Pigment and Color Corp., Newark, übert. von: **Joseph Blumenfeld**, Paris, *Herstellung von Titanoxyd oder -hydroxyd*. Eine gesondert hergestellte koll. Lsg. von TiO₂ wird mit einer Ti-Sulfat enthaltenden Lsg. gemischt u. zur Vervollständigung der Fällung erhitzt. Die Hydrolyse der Ti-Sulfatlsg. wird durch die Anwesenheit des koll. TiO₂ in kurzer Zeit u. prakt. vollständig erreicht. (A. P. 1 851 487 vom 2/2. 1928, ausg. 29/3. 1932.)

DREWS.

National Lead Co., New York, übert. von: **William E. Newnam und Jean McCallum**, Collinsville, *Bleisulfatpigment*. Ein Gemisch von fein verteiltem gereinigtem Pb u. elementarem S wird in einem geschlossenen Raum auf 400—600° F erhitzt. Das Rk.-Prod. wird nach dem Pulvern bei oberhalb 2500° F liegenden Temp. verflüchtigt u. sogleich bei zwischen 1200 u. 1400° F liegenden Temp. oxydiert. Das

so erhaltene Pigment enthält n., nicht bas. Pb-Sulfat; es ist feinkörnig u. weist große Deckkraft auf. (A. P. 1 847 358 vom 14/11. 1927, ausg. 1/3. 1932.) DREWS.

Johannes Scheiber und Hans Scheiber, Leipzig, *Herstellung von graphischen Druckfarben* auf Basis wss. Bindemittel, 1. dad. gek., daß die in an sich bekannter Weise durch Kondensation von Harnstoff oder Thioharnstoff oder alkylierten, arylierten bzw. acylierten Derivv. des Harnstoffs oder Thioharnstoffs mit H₂CO bzw. dessen verschiedenen polymeren Formen bzw. mit H₂CO abspaltenden Prodd., wie Hexamethylentetramin, H₂CO-Anilin, Formalglycerin, mit oder ohne Kondensationsmittel erhältlichen wasserlöslichen Anfangskondensationsprodd. als Bindemittel verwendet werden. — Diesen Kondensationsprodd. können Gummi arabicum, Zucker, Leim usw. bzw. Glycerin, Glykol, Netzmittel usw. zugesetzt werden. (D. R. P. 547 727 Kl. 15 l vom 27/1. 1931, ausg. 4/4. 1932.) GROTE.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Richard Stüsser**, Köln-Deutz, *Herstellen von Chromverbindungen von Azofarbstoffen*. Chromverb. liefernde Azofarbstoffe behandelt man in Ggw. von organ. Basen, wie Pyridin, mit chromabgebenden Verb. — Man kann hiernach die bisher nur in saurer Lsg. erhältlichen Cr-Verb. auch in alkal. Lsg. herstellen oder auch Cr-Verb. von solchen Azofarbstoffen herstellen, die bisher nicht bekannt waren, wie die Cr-Verb. von Azofarbstoffen aus Anthranilsäure u. Pyrazolonderivv. In manchen Fällen kann man den Azofarbstoff u. die Cr-Verb. in einem Arbeitsgang herstellen. Der Azofarbstoff 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure → 3-Methyl-5-pyrazolon wird im Autoklaven mit CrCl₃, Pyridin u. W. 6 Stdn. auf 120° erhitzt, nach dem Zusatz von Alkali destilliert man das Pyridin ab, filtriert, konz. das Filtrat u. salzt den Farbstoff aus, er färbt Wolle gelb. Die in gleicher Weise hergestellte Cr-Verb. des Farbstoffes 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon färbt Wolle licht- u. walkecht rot, die des Farbstoffes 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 1,3-Dioxychinolin bordeauxrot, die des Farbstoffes 5-Nitro-2-aminophenol → 2-Naphthylamin-6-sulfonsäure grün, die des Azofarbstoffes 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure → 1-Naphthol-8-sulfonsäure blau. Der Azofarbstoff 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon liefert beim Erhitzen im Autoklaven mit W., Dimethylanilin u. CrF₃ auf 125—130° einen Wolle u. Seide bordeauxrot färbenden Farbstoff. Durch Erhitzen des Farbstoffes 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure → 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit CrF₃, Hexahydroanilin u. W. im Autoklaven auf 130° erhält man einen Wolle carbonisier-, walk- u. lichtecht bordeauxrot färbenden Farbstoff. Der Farbstoff 2-Aminobenzoesäure → 2-Naphthol-6-sulfonsäure gibt einen Wolle braunrot, Anthranilsäure → 1,3-Dioxychinolin einen gelblichorange, 2-Aminobenzoesäure → 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure einen rötlichgelb, 2-Aminobenzoesäure → 1,2'-Chlor-5'-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon einen gelb, 5-Sulfo-2-aminobenzoesäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon einen gelb u. 4-Chloranilin-3-sulfonsäure → Salicylsäure einen gelb färbenden Farbstoff. (A. P. 1 843 376 vom 16/4. 1930, ausg. 2/2. 1932. D. Prior. 19/4. 1929.) FRANZ.

Newport Chemical Corp., Carrollville, Wisconsin, V. St. A., *Herstellen von Küpenfarbstoffen der Benzanthronreihe*. Man nitriert Bz.-1-Bz.-1'-Dibenzanthronyle in Nitrobenzol mit HNO₃ u. erhitzt gegebenenfalls nach der Red. zur NH₂-Verb. mit Ätzalkalien in Ggw. eines Verdünnungsmittel auf 130° nicht übersteigende Temp. Hierbei wird eine N-Abspaltung vermieden. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe sehr echt grau bis schwarz. Bei der Einw. der HNO₃ auf eine Mischung von Bz.-1-Bz.-1'-Dibenzanthronyl u. Nitrobenzol entsteht je nach den Bedingungen eine Mono- oder Dinitroverb. (E. P. 365 532 vom 10/10. 1930, ausg. 18/2. 1932. A. Prior. 19/10. 1929.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., übert. von: **Wilfred M. Murch**, Hamburg, New York, *Herstellen von Halogenderivaten des Benzanthrone und von Isoviolanthron*. Man halogeniert Benzanthron in einer H₂SO₄ von solcher Konz., daß das Benzanthron in Lsg. bleibt, während das halogenierte Benzanthron darin unl. ist. Man verwendet z. B. eine H₂SO₄ von 60—70%. In eine Lsg. von Benzanthron in der 4—10-fachen Menge H₂SO₄ von 70% leitet man Cl ein u. gibt nur so viel Eiswasser zu, daß das Benzanthron nicht abgeschieden wird, das erhaltene Monochlorbenzanthron ist sehr rein u. enthält nur geringe Mengen Benzanthron, durch Verschmelzen mit KOH u. A. erhält man ein Isoviolanthron, das Baumwolle röter u. lebhafter färbt als das aus unreinem Chlorbenzanthron gewonnene Prod. (A. P. 1 851 019 vom 22/11. 1926, ausg. 29/3. 1932.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Norbert Steiger**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von indigoiden Farbstoffen*, dad. gek., daß man 1,2-Dimethyl-4-aminobenzol in 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-mercaptan überführt, dieses mit Monochloressigsäure zur 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-thioglykolsäure kondensiert, aus dieser Thioglykolsäure durch Ringschluß 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthen herstellt u. dieses Oxythionaphthen bzw. ein entsprechendes Anil zum Aufbau von indigoiden Farbstoffen verwendet. — 2. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man zwecks Darst. des 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-mercaptans 1,2-Dimethyl-4-aminobenzol nach dem Backverf. in 1,2-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfonsäure umwandelt, diese nach der Methode von SANDMEYER in 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-sulfonsäure überführt u. letztere in Form ihres Chlorids reduziert. — Die Farbstoffe zeichnen sich durch ihre Sodakochechtheit aus. Durch Erhitzen des schwefelsauren 1,2-Dimethyl-4-aminobenzols auf 190° erhält man 1,2-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfonsäure, deren Diazoverb. durch Erwärmen in Ggw. von CuCl 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-sulfonsäure liefert. Das getrocknete Na-Salz gibt mit PCl₅ bei 90—100° das Sulfochlorid, das man mit Zn u. H₂SO₄ zu 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-mercaptan reduziert; dieses Mercaptan gibt mit Monochloressigsäure in Ggw. von NaOH 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-thioglykolsäure, F. 78°. Diese Säure trägt man in HClSO₃ bei 10—15°, rührt 5 Stdn. u. gießt auf Eis, das abgeschiedene 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthen, farblose Nadeln aus Eg., F. 160°, kann auch durch Behandeln von 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-thioglykolsäurechlorid mit AlCl₃ erhalten werden. — 1,2-Dimethyl-4-chlorbenzol-5-thioglykolsäure löst man in HClSO₃ u. läßt unter 12 std. Rühren die Temp. auf 20° ansteigen; der erhaltene 4,5,4',5'-Tetramethyl-7,7'-dichlorthioindigo, roter kristallin. Nd., der auch durch Oxydation von 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthen mit Ferricyankalium gewonnen werden kann, färbt Baumwolle aus der Küpe kochecht rotviolett. — Durch Kondensieren von 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthen mit 4-Methyl-6-chloroxythionaphthen-2-anil in Eg. erhält man einen unsymm. Thioindigo-farbstoff, der die Faser lebhaft rosa färbt; den gleichen Farbstoff erhält man auch durch Kondensieren des 2-Anils des 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthens mit 4-Methyl-6-chloroxythionaphthen. Durch Kondensieren von 5,7-Dibromisatinchlorid mit 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthen in Chlorbenzol entsteht ein die Faser violett färbender Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 4,5-Dimethyl-7-chloroxythionaphthen u. 4-Methyl-5-chlor-7-methoxyisatinchlorid färbt Baumwolle aus der Küpe lebhaft kochecht blau. (D. R. P. 547 925 Kl. 22 e vom 8/6. 1930, ausg. 30/3. 1932.)

FRANZ.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin (Erfinder: **Emil Rupp**, Glienicke), *Herstellung von phosphoreszierenden Stoffen durch Zusatz von Metallen*, 1. dad. gek., daß die Metallzusätze durch Elektrolyse bei erhöhter Temp. hineingebracht werden. — 2. dad. gek., daß das Grundmaterial zwischen Elektroden aus denjenigen Metallen elektrolysiert wird, deren Phosphoreszenzwrkg. im Grundmaterial hervorgerufen werden soll. — 3. dad. gek., daß Wechselstrom zur Elektrolyse verwendet wird. (D. R. P. 544 118 Kl. 22 f vom 6/2. 1931, ausg. 15/2. 1932.)

DREWS.

Paul Lechler, Stuttgart, *Verfahren zum Innenanstrich unzugänglicher Räume*. Anwendung des bekannten Verf. zum Einölen von Gasrohrleitungen, nach welchem ein mit Ölnebel beladener Preßluftstrom durch die verlegten Rohrleitungen geschickt wird, speziell zum Aufbringen von filmbildenden, rostschützenden Anstrichstoffen. — Lsgg. von Asphaltöl, Mineralöl u. hochviscosen Fetten werden vernebelt u. mittels eines Luftstromes durch die verlegten Leitungen getrieben. (D. R. P. 527 928 Kl. 75c vom 26/4. 1930, ausg. 2/4. 1932.)

BRAUNS.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Luis Floriani, *Gummiarten*. Botan. Herkunft, Physiolog. Bedeutung, Einteilung, chem. Zus., physikal. Eig., chem. Rkk. u. Anwendungen der Gummiarten (Gummi arabicum usw.) werden besprochen. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 20. 620—632. 1931.)

WILLSTAEDT.

G. Dupont und M. Barraud, *Terpentinöl und seine Ersatzstoffe*. Terpentinöl bedingt im Gegensatz zu seinen Ersatzstoffen raschere Trocknung u. größere Haltbarkeit der Anstriche. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 641—45. März 1932.) SCHEIFELE.

M.-H. Barraud, *Dampfspannung der Gemische aus Terpentinöl und Kolophonium*. Die Dampfspannung sinkt mit abnehmender Konz. an Terpentinöl in den Gemischen. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 646—50. März 1932.) SCHEIFELE.

J.-H. Frydender, *Die Entwicklung der rasch trocknenden Lacke und die Fortschritte in den Vierstundenlacken*. Albertol-Holzöllacke. (Rev. Produits chim. **35**. 97—100. 29/2. 1932.)
WILBORN.

H. Houlston Morgan, *Kunstharzlacke*. Bakelit, Glyptal, Ölglyptal u. deren Verarbeitung zu schnell trocknenden Lacken. (Oil Colour Trades Journ. **81**. 821—24. Chem. Age **26**. 256—57. 18/3. 1932.)
SCHEIFELE.

E. A. Bevan und **F. J. Siddle**, *Kunstharze in der Lack- und Farbenindustrie*. (Oil Colour Trades Journ. **81**. 825—28. 18/3. 1932.)
SCHEIFELE.

Tsuruo Araki und **Teiji Nagamote**, *Benzylcellulose-Flugzeuglack*. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **85**. 68 B. Febr. 1932. Nagoya.)
WILBORN.

Ewald Fonrobert, *Über Albertat 175 A, ein neues Mattierungsmittel für Öllacke*. Als neues Mattierungsmittel für Öllacke wird das Aluminiumsalz einer dem Albertol 111L entsprechenden Säure empfohlen. Dieses Albertat 175 A genannte Prod. soll hinsichtlich Gleichmäßigkeit, Trockenkraft, W.- u. Wetterbeständigkeit besonders günstige Mattlacke ergeben. (Farben-Ztg. **37**. 1084—86. 30/4. 1932.)
SCHEIFELE.

Fritz Zimmer, *Beschleunigtes Trocknen von Nitrocelluloselacken*. (Vgl. C. 1932. I. 751.) Beschreibung kontinuierlicher Trocknungsanlagen für industrielle Lackierung. (Brit. ind. Finishing **3**. Nr. 25. 13—14. Febr. 1932.)
SCHEIFELE.

Hans Wolff und **I. Rabinowitsch**, *Über Lösungs- und Verdünnungsmittel von Öllacken und Ölfarben*. Fette u. weniger fette Öllacke, Mattlacke u. Ölfarben wurden unter Verwendung von 1. Testbenzin, 2. Gemisch aus Testbenzin u. Lösungsbenzol I (3:1) 3. Dekalin u. 4. amerikan. Terpentinöl hergestellt u. vergleichend geprüft auf Viskosität, Trockenfähigkeit u. Matteeffekt. Es ergab sich, daß die Unterschiede prakt. gering sind u. daß die Eigg. des Dekalins zwischen denen des Testbenzins u. des Terpentinöls liegen. (Farben-Ztg. **37**. 1050—52. 23/4. 1932.)
SCHEIFELE.

H. E. Hofmann, *Bewertung von Nitrocelluloselösungsmitteln*. VII. Beständigkeit gegen das Anlaufen der Lackfilme. (VI. vgl. C. 1932. I. 2900.) (Amer. Paint Journ. **16**. Nr. 22. 16—17. 14/3. 1932.)
SCHEIFELE.

Jan Brock, *Liefornormen für Celluloselacklösungsmittel*. Liefornormen für Amylacetat Nr. 1, Amylacetat Standard, Amylacetat hochsiedend, n-Butylacetat, Butylpropionat Standard, Äthylacetat Standard, Äthylacetat 99—100%, raff. Fuselöl Nr. 1, raff. Fuselöl Standard, raff. Fuselöl hochsd. u. Butylphthalat. (Brit. ind. Finishing **3**. Nr. 25. 19—20. Febr. 1932.)
SCHEIFELE.

—, *Furfurol*. Furfurol u. dessen Derivv. als Lösungs- u. Verdünnungsmittel. (Paint and Colour Record **1**. 200. Jan. 1932.)
SCHEIFELE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Arthur Voss** und **Ewald Dickhäuser**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Darstellung von Kunststoffen aus Polymerisaten von Verb. mit der Gruppe $H_2C=C<$* , wie *Polyvinyläther, -ester, Polystyrol, -acrylsäure* u. Derivv., *Divinyl* oder ihren Mischungen untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Verb., dad. gek., daß man die Polymerisate mit den aus *Maleinsäure* oder ihren Derivv. u. ungesätt. Alkoholen oder deren Derivv. oder gesätt. Dialkoholen, die leicht in ungesätt. Alkohole übergehen, erhältlichen Kondensationsprod. z. B. durch Schmelzen oder in Lsg. mischt. Verwendung der Massen für *Lacke*, Untergrundierungsmittel bei Herst. von Lackierungen u. *Bindemittel* zum Verkleben von Holz, Papier oder Glas oder von Holz auf Porzellan, Metall auf Glas usw. — 150 Styrol werden bei 150° größtenteils polymerisiert, zu der weichen M. 50 Kondensationsprod. aus Maleinsäureanhydrid u. 1,3-Butylenglykol gegeben u. die Polymerisation bei 150° beendet. (D. R. P. 547 384 Kl. 39b vom 22/5. 1930, ausg. 30/3. 1932.)
PANKOW.

Jean Baer und **Gottfried Baer**, Basel, *Verfahren zur Herstellung eines Kunstharzes*. 400 ccm Cyclohexanon, 400 ccm 40%ig. CH_2O , 100 ccm NaOH von 36° Bé u. 1000 ccm W. werden zusammengegeben. Man erhält unter Selbsterwärmung der M. auf 50° eine rötliche Lsg., aus der sich ein Harz in öliger Form abscheidet. Man kocht noch 20 Min., trennt das Harz ab u. wäscht es mit W. Das Harz (Ausbeute 500 g) ist fest, farblos, l. in organ. Lösungsm. u. läßt sich verpressen. (Schwz. P. 149 429 vom 18/9. 1930, ausg. 16/11. 1931.)
NOUVEL.

British Celanese Ltd., London, *Herstellung von Harzen aus Thiophenolen*. Organ. Mercaptoverb. (*Thiophenol*, *Thiokresol*, *Thioxylenol*, *Benzylmercaptan*, *Dithiophenylpropan*), welches aus Thiophenol u. Aceton erhältlich ist), werden mit methylenhaltigen Körpern (CH_2O , *Paraformaldehyd*, *Acetaldehyd*, *Hexamethylentetramin*, *Aceton*) in Ggw.

saurer oder alkal. Katalysatoren oder in Abwesenheit von Rk.-Beschleunigern kondensiert. Die erhaltenen Harze sind vom gleichen Typus, wie die Phenolaldehydharze. Sofern dabei Novolake entstehen, lassen sie sich mit Härtungsmitteln härten. Die Harze dienen zusammen mit Celluloseestern u. gegebenenfalls Weichmachungsmitteln oder sonstigen Zusätzen zur Herst. von Lacken oder Preßmischungen. (E. P. 367 759 vom 22/8. 1930, Auszug veröff. 24/3. 1932. A. Prior. 24/8. 1929.) NOUVEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Herstellung von füllstoffhaltigen Kunstmassen. Das Ref. des Schwz. P. 142936 (C. 1931. I. 3621) wird dahin ergänzt, daß die Kunstmassen unter Zusatz von Härtungsmitteln, wie Aldehyden, Aldehyd abspaltenden Mitteln, Aldehydkondensationsprodd., die selbst einer Härtung zugänglich sind, h. verpreßt werden. — Z. B. kondensiert man 93 Teile Anilin mit 100 Teilen konz. HCl u. 112 Teilen 37,5%ig. CH₂O-Lsg. unter Zugabe von 140 Teilen Holzmehl, neutralisiert, wäscht den Nd. aus u. trocknet. Darauf vermischt man 70 Teile dieses gefüllten Harzes mit 30 Teilen eines durch Kondensation von 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. CH₂O hergestellten schmelzbaren Harzes u. verpreßt das Gemisch h. bei 150°. (Oe. P. 127 008 vom 21/9. 1929, ausg. 25/2. 1932. Schwz. Priorr. 23/10. u. 2/11. 1928. Zus. zu Oe. P. 120 862; C. 1931. I. 4194.) SARRE.

Bakelite Corp., New York, Aus Kunstmassen hergestelltes Erzeugnis. Man versteht einen biegsamen Stoff, dessen Oberfläche frei von vorstehenden Fasern ist, z. B. Platten, Rohre, Stangen, Fäden aus Celluloseestern, Viscose oder Cellophan, Pyroxilin, Celluloseacetat usw. mit einem Überzug aus einem biegsamen Kunstharz (Resinoid, z. B. nach A. P. 1 590 079; C. 1926. II. 1794), der fest haftet, zäh, nicht klebrig u. nicht porös ist u. hohe dielekt. Festigkeit besitzt. (Schwz. P. 150 315 vom 9/5. 1930, ausg. 2/2. 1932. A. Prior. 17/5. 1929.) BEIERSDORF.

Bakelite Corp., New York, Geschichtetes Produkt. Das Prod. besteht aus faserigen Füllstoffen und gehärteten harzartigen Bindemitteln u. ist dad. gek., daß mindestens seine Oberflächenschicht ein Kunstharz enthält, das man durch Kondensation von Phenol mit überschüssigen Methylenderivaten (z. B. Formaldehyd, die polymeren Verb. des Formaldehyds, sowie Formaldehyd abgebende Stoffe) gewonnen hat und bei dem der Überschuß des nicht an Phenol gebundenen Methylenderiv. in ein nicht phenol. Methylenharz umgewandelt ist. (Schwz. P. 150 934 vom 26/2. 1930, ausg. 1/2. 1932. A. Prior. 28/2. 1929.) BEIERSDORF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, David Traill und Alfred Stoyell Levesley, Ayrshire, Lacke, Überzüge u. dgl., bestehend aus Celluloseäthern von niedriger Viscosität (bestimmt an einer 10%ig. Lsg. in 80 Tln. Toluol u. 20 Tln. Methylalkohol), die durch Erhitzen von hochviscosen Celluloseäthern unter Druck mit verd. Säuren erhalten werden. Als Zusätze kommen Weichmachungsmittel, Farbstoffe, Harze, trocknende Öle u. dgl. in Betracht. (E. P. 357 123 vom 16/4. 1930, ausg. 15/10. 1931.) ENGEROFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Lacke aus Cellulosederivaten mit einem Geh. an ZnO bzw. SnO u. kleinen Mengen PbSO₄, um sie gegen Wetter oder Zers. beständig zu machen. Beispiel: 10 Teile Nitrocellulose, 3 Teile Dammarharz, 3 Teile Ricinusöl, 3 Teile Dibutylphthalat, 15 Teile sog. verbleites ZnO u. 66 Teile Lösungsm. (E. P. 356 446 vom 21/8. 1930, ausg. 1/10. 1931. A. Prior. 10/9. 1929.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Hans Finkelstein, Uerdingen, Celluloseesterlacke, gegebenenfalls ein Cyclohexanol-Phenol-Formaldehyd-kunstharz enthaltend, dessen Lösungsm. aus ein oder mehreren Äthylenglykolmonoalkyläthern, z. B. Propylenglykolmonoäthyläther, u. Verdünnungsmitteln, wie Toluol, Bzn., Xylol, A. u. dgl. besteht. (A. P. 1 812 145 vom 13/7. 1928, ausg. 30/6. 1931.) ENGEROFF.

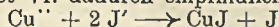
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Hans Finkelstein, Uerdingen, Streichlacke, bestehend aus 8—25 Teilen Nitrocellulose (davon mindestens 15% in 96%ig. A. l.), 8 Teilen Kunstharz aus Cyclohexanol u. Phenolformaldehyd u. 8 Teilen Trikresylphosphat gel. in 45 Teilen Propylenglykolmonopropyläther, gegebenenfalls gemischt mit Propylenglykolmonomethyläther, u. einer Mischung von 15 Teilen A., 10 Teilen Cyclohexanol u. 5 Teilen Toluol. Statt dessen kann man auch ein Lösungsm.-Gemisch von 80 bis 20 Teilen Äthylenglykolmonomethyläther u. 20 bis 80 Teilen Äthylenglykolmonobutyläther mit einer weiteren Mischung von 30 Teilen A., 10 Teilen Isopropylalkohol u. 4 Teilen Methanol verwenden. (A. PP. 1 801 341 vom 13/7. 1928, ausg. 21/4. 1931. D. Prior. 22/12. 1924 u. 1 818 547 vom 13/7. 1928, ausg. 11/8. 1931. D. Prior. 22/12. 1924.) ENGEROFF.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Charles Dufraisse und Nicolas Drisch, *Versuche über die Autoxydation des Kautschuks und die damit zusammenhängenden katalytischen Phänomene.* (Rev. gén. Caoutchouc 8. Sonder-Nr. 39—55. 1931. — C. 1931. II. 3278.) BONDY.

S. D. Sutton, *Lösungen und Klebmittel aus Kautschuk.* Übersicht über Eigg., Lösungsm., Herst. u. Verwendungsmöglichkeiten von Lsgg. u. Klebstoffen auf Kautschukgrundlage. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 8. 65—66. Febr. 1932.) FROM.

F. Kirchhof, *Über eine Vereinfachung bzw. Verfeinerung der Kupferbestimmung in Geweben und gummierten Stoffen.* Durch vorangehende Zerstörung der gummierten Stoffe mit konz. HNO₃ erzielt Vf. eine schnellere u. kohlenstofffreie Veraschung u. vermeidet gleichzeitig eine etwaige Verflüchtigung von Cu als CuCl₂ bei Kaltvulkanisaten oder chloreschwefelfaktishaltigen Mischungen. Die Ausfällung des Cu als CuS aus den erhaltenen Ascheauszügen wird umgangen durch wiederholtes Ausfällen des Al u. Fe mit NH₃. Der nach zweimaligem Fällen mit NH₃ erhaltene Al + Fe-Nd. enthält höchstens 1—2% der Gesamt-Cu-Menge, was allgemein vernachlässigt werden kann. Die colorimetr. Best. gestaltet Vf. dadurch empfindlicher, daß er die Rk.:



anwendet. Die salpetersäurehaltige, Al- u. Fe-freie Lsg. wird durch Eindampfen u. Abrauchen mit H₂SO₄ von der HCl u. HNO₃ befreit, mit wenig W. verd. u. mit 1—2 ccm 5%/ig. KJ-Lsg. versetzt. Die durch das ausgeschiedene J verursachte Gelbfärbung wird dann mit entsprechenden Vergleichslsgg. verglichen. (Chem.-Ztg. 56. 296—97. 13/4. 1932. Hamburg.) BLANKENFELD.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Harold Gray**, Ohio, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus *Kondensationsprodd.* von geringen Mengen von *Aminen*, wie *Anilin*, *Benzylamin*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Diäthyl-*, *Di-n-butyl-*, *Tri-n-butyl-*, *n-Butylamin* oder *NH₃* mit *Aldehyden*, wie *Butyr-*, *Isobutyr-*, *Hept-*, *Zimt-*, *Crotonaldehyd*- oder *Aldol* (vgl. hierzu A. P. 1 796 018; C. 1931. II. 327). Man kondensiert zweckmäßig in Ggw. geringer Mengen Säuren oder saurer Substanzen. Verwendet werden z. B. *Kondensationsprodd.* aus (Mol) 1 p-Aminodimethylanilin mit 1, 1,6, 2, 4, 5 u. 8 Butyraldehyd, aus 1 n-Butylamin mit 6 n-Butyraldehyd, aus 1 Anilin mit 1, 2, 3 oder 6 Butyraldehyd, aus 1 Isoamylamin mit 15 Butyraldehyd, aus 1 Anilin mit 1 Aldol u. 3 Butyraldehyd. (A. P. 1 850 716 vom 31/7. 1926, ausg. 22/3. 1932.) PANK.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Hugh Mills Bunbury**, **John Stanley Herbert Davies** und **William Johnson Smith Naunton**, Manchester, England, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man kondensiert *Monohalogenketone* mit 1 Mol oder α,γ -dihalogeniertes Aceton mit 2 Mol eines 2-Mercaptoarylethiazols. — Man versetzt z. B. eine alkoh. Lsg. des *Na-Salzes* von *Mercaptobenzothiazol* mit *Monochloraceton* (I), kocht 1 Stde. am Rückfluß, wobei ein *Prod.* vom F. 69—70° erhalten wird. — Verwendet man *Phenacylbromid*, so entsteht eine *Verb.* vom F. 111—112°. Mit α,γ -*Dichloraceton* entsteht ein *Prod.* vom F. 124—125°. Mit 2-Mercapto- α -*naphthothiazol* (II) liefert I ein *Prod.* vom F. 131—132°; die entsprechende β -*Naphthothiazolverb.* schm. bei 114—115°. — Setzt man II mit symm. *Dichloraceton* um, so entsteht eine *Verb.* vom F. 162—164°. Die entsprechende β -*Naphthothiazolverb.* schm. bei 154—156°. Hierzu vgl. E. P. 360 491; C. 1932. I. 1163. (E. P. 361 917 vom 22/8. 1930, ausg. 24/12. 1931.) ALTPETER.

Harold A. Morton, Akron, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus Substanzen nebenstehender Formel. Hierin bedeuten R', R'' u. R H, CH₃, CH₃CH₂, CH₃CH₂-CH₂, (CH₃)₂-CH, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂, (CH₃)₂-CH-CH₂, CH₃CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, (CH₃)₂CH-CH₂-CH₂-CH₂, C₆H₄CH₃, C₆H₅, C₆H₃(CH₃)₂, C₆H₅-CH₂. R' u. R'' können außerdem bedeuten C₆H₄NH₂, C₆H₃(CH₃)·NH₂, C₆H₄OH, C₁₀H₇. R kann ferner bedeuten CH₂-CH=CH, CH₂=CH, CH₃CH₂CH₂CH=C(C₂H₅), C₄H₉O, CH₃(CH₂)₅ oder irgendein anderer aliphat., arom. oder aliphat.-aromat. gesätt. oder ungesätt. Rest.

Man erhält sie durch Rk. von Aldehyd auf das *Kondensationsprod.* von Amin mit β,β' -*Dichloräthyläther*, z. B. erhitzt man Anilin mit β,β' -*Dichloräthyläther*, u. behandelt nach dem Auswaschen mit HCHO; es entsteht der *Methylen- β,β' -di-(phenylamino)-äthyläther*. Andere *Alterungsschutzmittel* sind *Äthyliden-*, *Butyliden-*, *Benzyliden-*, *Furfur- β,β' -di-(phenylamino)-äthyläther* oder die entsprechenden

Substanzen, die statt Phenylamino o-, p-Tolylamino, Xylylamino, α -Naphthylamino, Amino- β -Naphthylamino, Methylamino enthalten; ferner Crotyliden- β, β' -di-(o-tolylamino)-äthyläther, Heptyliden- β, β' -di-(β -naphthylamino)-äthyläther, Crotyliden- β, β' -di-(methylamino)-äthyläther, Methylen-, Crotyliden-, Äthyliden-, Butyliden-, Benzyliden- β -(phenylamino)- β' -(o-tolylamino)-äthyläther, Methylen-, Heptyliden-, Crotyliden-, Äthyliden-, Benzyliden- β, β' -di-(äthylamino)-äthyläther, Methylen-, Butyliden-, Crotyliden-, Äthyliden-, Benzyliden-, Heptyliden- β -(xylylamino)- β' -(amino)-äthyläther, Methylen-, Äthyliden-, Butyliden-, Heptyliden-, Crotyliden-, Benzyliden- β -phenylamino- β' -methylaminoäthyläther. (A. P. 1 847 974 vom 23/7. 1930, ausg. 1/3. 1932.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., Ohio, übert. von: Max H. Hubacher, Nitro-*Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus Rk.-Prodd. von Halogenalkyl-arylälthern u. Arylam, z. B. β -Phenoxyäthyl- α -naphthylamin (F. 102—102,6°) C₁₀H₇·NH·CH₂·CH₂·O·C₆H₅, das entsprechende β -Naphthylamin hat F. 98—98,4°, β -Phenoxyäthylamin (F. 49,0°), β -Naphthoxyäthyl- β -naphthylamin (F. 164°), das Rk.-Prod. aus Chloräthylphenyläther u. Benzidin (F. 172,6—173,4°) oder p-Toluidin; zur Rk. können Chlorpropyl-, Chlorbutylphenyl- oder -naphthyläther verwendet werden. (A. P. 1 851 767 vom 14/10. 1929, ausg. 29/3. 1932.) PANKOW.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

A. R. Penfold, *Die aus australischen Pflanzenprodukten zur Verfügung stehenden natürlichen chemischen Hilfsmittel*. II. Teil. (I. vgl. C. 1929. II. 1750.) Es wird die Isolierung u. Identifizierung natürlich vorkommender β -Diketone besprochen, ferner die charakterist. Eiggg. einiger austral., äth. Öl führender Pflanzen, die besonders reich an Aldehyd, Citral u. Citronellal sind. (Journ. chem. Education 9. 429—38. März 1932. Sydney, Technol. Mus.) TAUBÖCK.

Joseph F. Clevenger, *Vorläufige Untersuchungen über einige physikalische und chemische Eigenschaften der ätherischen Öle aus authentischen Pflanzenprodukten*. *Oleum Anisi*: Ölgeh. der Samen 1,6—3,0%; D. (alle Konstanten bei 20° bestimmt) 0,982 bis 1,000; $[\alpha]_D = -0,4$ bis $+1,0$; $n_D = 1,550$ —1,557; E. $+12$ bis $+17,5$. Ölgeh. der Früchte 7,8—13,0%; D. 0,977—1,000; $[\alpha]_D = -1,0$ bis $+0,6$; $n_D = 1,556$ —1,557; E. $+7,5$ bis $+17,5$. — *Ol. Cari*: Ölgeh. der Samen 3,3—5,0%; D. 0,927—0,942; $[\alpha]_D = +66$ bis $+72$; $n_D = 1,487$ —1,493; Carvon 62—78%. — *Ol. Caryophylli*: Ölausbeute 15,0—16,6%; D. 1,036—1,059; $[\alpha]_D = 0,0$ bis $-0,3$; $n_D = 1,530$ —1,534; Eugenol 96 bis 98%. — *Ol. cinnamomii*: 1. Saigon Cassia: Ölausbeute 2,0—3,6%; D. 1,035—1,056; $[\alpha]_D = -0,7$ bis $0,0$; $n_D = 1,592$ —1,611; Zimtaldehyd 90—96%. Nichtaldehyde: SZ. 4,4—13,0, EZ. 50—183. 2. Chines. Cassia: Ölgeh. 0,6—1,3%; D. 1,027—1,044; $[\alpha]_D = -1,7$ bis $0,0$; $n_D = 1,588$ —1,604; Zimtaldehyd 81—90%. Nichtaldehyde: SZ. 10—35, EZ. 42—184. 3. Ostind. Zimt: Ölausbeute 0,8—2,3%; D. 1,019—1,037; $[\alpha]_D = -1,4$ bis -4 ; $n_D = 1,587$ —1,600; Zimtaldehyd 80—90%. Nichtaldehydfraktion: SZ. 4,6—13,2, EZ. 70—131. 4. Ceylonzimt: Ölgeh. 1,0—1,5%; $[\alpha]_D = -2,4$ bis $0,0$; D. 1,017—1,034; $n_D = 1,579$ —1,589; Zimtaldehyd 66—72%. Nichtaldehyde: SZ. 3,98—10,0, EZ. 127—145. — *Ol. Coriandii*. 1. Russ. Früchte: Ölgeh. 0,6—1,0%; D. 0,867—0,886; $[\alpha]_D = +7$ bis $+11$; $n_D = 1,458$ —1,466. 2. Marokkan. Früchte: Ölgeh. 0,15—0,3%; D. 0,872—0,885; $[\alpha]_D = +7,0$ bis $+10,4$; $n_D = 1,460$ —1,470. — *Ol. Eucalypti* (aus *Eucalyptus globulus*): Ölgeh. der Blätter 1,3—3,2%; D. 0,904—0,945; $[\alpha]_D = -1,0$ bis $+5,8$; $n_D = 1,462$ —1,470; E. unter -22 . Ein kaliforn. Öl hatte D. 0,918, $[\alpha]_D = +7,5$, E. unter -20 . — *Ol. Foeniculi*. 1. Aus süßem Fenchelsamen: Ölgeh. 1,5—5,5%; D. 0,965—0,982; $[\alpha]_D = +3,4$ bis $+19,1$; $n_D = 1,525$ —1,552; E. $+3$ bis $+16$. 2. Aus bitterem Fenchel: Ölgeh. 3,2—4,8%; D. 0,955—0,974; $[\alpha]_D = +12,4$ bis $+15,5$; $n_D = 1,504$ —1,510; E. unter -10 . — *Ol. Lavendulae*: Ölgeh. der Blüten 1,0—3,0%; D. 0,865—0,920; $[\alpha]_D = +0,6$ bis $+6,9$; $n_D = 1,461$ —1,465. — *Ol. Myristicae*. Aus Westindien: Ölgeh. 8,5—10,0%; D. 0,862—0,860; $[\alpha]_D = +40$ bis $+50$; $n_D = 1,469$ —1,472. 2. Aus Ostindien: Ölgeh. 6,5—11,0%; D. 0,898—0,936; $[\alpha]_D = +12,0$ bis $+22,0$; $n_D = 1,479$ —1,488. — *Ol. Rosmarini*. Ölgeh. der Blätter 1,3—2,0%; D. 0,911—0,932; $[\alpha]_D = +4,8$ bis $+19,3$; $n_D = 1,464$ —1,472. — *Ol. Santali*. Ölgeh. des Sandelholzes 0,8—8,0%; D. 0,964—0,979; $[\alpha]_D = -14,0$ bis $-21,8$; $n_D = 1,502$ —1,505; Santalol 89—96%. — *Ol. Sassafras*. Ölausbeute 1,0—7,0%; D. 1,060—1,080; $[\alpha]_D = +1,7$ bis $+4,0$; $n_D = 1,522$ —1,532. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 30—34. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

Livio Pavolini, *Über eine Reaktion des Nitrobenzols*. Nitrobenzol in Eg. wird von

Mg in heftiger Rk. unter Orange- bis Rotfärbung des Gemisches zu *Azoxybenzol* u. *Anilin* reduziert. Ersteres läßt sich aus der beim Verdampfen der benzol. Lsg. der Rk.-Prodd. verbleibenden Krystallmasse in Gestalt strohgelber, nadelförmiger Krystalle vom F. 33° (unrein) isolieren, letzteres ist durch seine Farbrkk. nachzuweisen. Als Rk.-Mechanismus wird zunächst, während der „ruhigen“ Phase, die Bldg. von Azoxybenzol, dann unter dem Einfluß des gebildeten W. u. der steigenden Temp. die von Anilin, das mit unangegriffenem Nitrobenzol Azoxybenzol liefert, angenommen. — Die Rk. ist zur Unterscheidung des Mirbanöls vom Bittermandelöl oder zum Nachweis des ersteren in Gemischen beider geeignet. Benzaldehyd liefert hierbei Hydrobenzoin u. Benzoin, während sich die homologen Nitrotoluole analog dem Nitrobenzol verhalten. Bei Anwendung von 1 ccm Benzaldehyd mit ca. 1% Nitrobenzol trat nach leichter Erwärmung lebhaftes Rk. u. Orangefärbung der Fl. ein. (Riv. Ital. Essenze Profumi 14. 110—11. 15/4. 1932. Ancona.)
HELLRIEGEL.

XV. Gärungsgewerbe.

Lothar Pollak, *Arsen im Hopfen*. (Vgl. C. 1932. I. 2779.) Nach dem engl. Lebensmittelgesetz sind höchstens 0,0001 mg Arsen in 100 g Hopfen zulässig. Diese Höchstgrenze wurde in Hallertauer Hopfen der 1931er Ernte überschritten, was möglicherweise auf das zum Spritzen verwendete Kupfervitriol zurückgeführt werden kann. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 72. 216. 5/3. 1932.)
KOLBACH.

W. Schmid, *Entwässerung und Reinigung von Sulfitsprit*. Besprechung der Verff. der Firma E. MERCK, der ZELLSTOFFFABRIK WALDHOF (Entwässerung nach dem Kalkverf.), des Verf. nach SIDENEY YOUNG (Zusatz von Bzl. u. Bzl.-Bzn.-Mischungen), des HIAG-Verf. (Entwässerung durch eine Salzlg.) u. des Verf. von P. G. EKSTRÖM (Entfernung von Aldehydverb. durch Weinstensäure). (Wchbl. Papierfabr. 63. 107—09. 6/2. 1932.)
K. O. MÜLLER.

Münchener Exportmalz-Fabrik München A.-G., München, *Verfahren zur Herstellung von Farbmaltz* durch Rösten von Malz, dad. gek., daß man als Ausgangsstoff ein Malz von Getreidesorten verwendet, deren Spelzgeh. 0,5—3% beträgt. Dazu mehrere Unteransprüche. (Schwz. P. 150 281 vom 19/12. 1929, ausg. 2/1. 1932. D. Prior. 19/6. 1929.)
M. F. MÜLLER.

Hansena A.-G., Glarus, Schweiz, *Verfahren zur Abscheidung von Jungbuketten bei der Bierherstellung*, dad. gek., daß die mit CO₂ gesätt. Fl. unter solchen Bedingungen des Druckes u. der Temp. in dünner Schicht ausgebreitet wird, daß CO₂ u. Jungbukette aus ihr verdampfen. Dazu noch mehrere Unteransprüche. (D. R. P. 548 811 Kl. 6b vom 3/12. 1930, ausg. 20/4. 1932.)
M. F. MÜLLER.

Soc. An. des Usines de Melle und Firmin Boinot, Frankreich, *Vorbehandlung von zuckerhaltigen pflanzlichen Stoffen zwecks Gewinnung von Alkohol*. Das Material wird während oder unmittelbar nach dem Zerkleinern mit einem Antisepticum, z. B. NaF oder HF, Cl₂ oder NaOCl versetzt, wodurch jegliche Gärung unterbunden wird. Vor Ingangsetzen der Gärung wird SO₂ oder Na₂SO₃ oder NaHSO₃ zugesetzt, wodurch die antisept. Wrkg. verringert oder aufgehoben wird. (F. P. 719 986 vom 11/7. 1931, ausg. 13/2. 1932.)
M. F. MÜLLER.

International Sugar & Alcohol Co., Ltd., London, *Verzuckern von cellulosehaltigen Stoffen*. Man arbeitet mit HCl nach dem Diffusionsprinzip. Zwecks Regulierung der Temp. im Diffusör wird das Material im Mischapp. nur mit einem Teil der zur maximalen Verzuckerung benötigten Säurefl. eingemaischt, worauf der Inhalt des Mischapp. in den Diffusör überführt wird, in welchem der Rest der sauren Fl. zur weiteren Verarbeitung zugesetzt wird. (N. P. 47 266 vom 16/2. 1929, ausg. 2/12. 1929.)
DREWS.

Comp. Internationale Oenologique S. A., Berchem-Antwerpen, *Verfahren zur Herstellung eines weinartigen, alkoholischen Getränkes*, dad. gek., daß neben den in der Kunstweinebereitung üblichen Zusätzen, wie Zucker, organ. Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, Tannin oder Gallussäure u. mineral. Stoffen, wie Bisulfit u. Alkaliphosphat, als zu verägenderes Aroma gebendes Material Leguminosen, insbesondere Mischungen von Kichererbsen, gelben Erbsen u. grünen Erbsen zur Anwendung kommen. Vgl. F. P. 717 132; C. 1932. I. 1309. (Oe. P. 127 370 vom 26/6. 1930, ausg. 25/3. 1932. F. Prior. 18/1. 1930.)
M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

G. Eichhorn, H. Milski und E. Kalaschnikow, Sojabohnenlecithin. Verss. zur Gewinnung von Sojalecithin durch Extraktion der Bohnen mit Gemischen von A. + Bzl. oder A. + Bzn., Abdest. des azeotropen Gemisches bis zum Kp. des A. u. mech. Trennung der alkoh. Lecithinlsg. von im k. A. unl. Öl. Sowohl diese, als die BOLLMANNsche Methode ergaben bei Laboratoriumsverss. befriedigende Lecithinausbeuten. Durch das A.-Bzl.-Gemisch wird noch Saccharose extrahiert. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1931. Nr. 11 (76). 26—38.) SCHÖNFELD.

Karl Böning und Elisabeth Böning-Seubert, Wasserstoffionenkonzentration und Pufferung im Preßsaft von Tabakblättern in ihrer Abhängigkeit von der Ernährung und Entwicklung der Pflanze. I. Mitt. Die Ernährung übt nur einen beschränkten Einfluß auf die aktuelle pH -Zahl des Tabakblattpreßsaftes aus. Dagegen lassen sich in bezug auf die Pufferung je nach der Art der Ernährung bedeutende Unterschiede nachweisen, aus denen vielfach geschlossen werden kann, welche Möglichkeiten der Pflanze zur Regulierung des aktuellen pH -Wertes innerhalb eines begrenzten Bereiches zur Verfügung stehen. Im allgemeinen findet sich der aktuelle pH -Wert des Preßsaftes an der Stelle, an der sich die Pufferwrkg. des organ. Säure-Salz-Systems erschöpft u. die Wirksamkeit des Phosphatpuffersystems stärker bemerkbar zu machen beginnt. Sieht man von dem verh. jugendlicher Blätter ab, so treten Pflanzenschädigungen besonders in 2 Fällen bei relativ hohen pH -Zahlen des Preßsaftes auf: bei Kali- u. bei Kalkmangel, während es bei relativ niedrigen pH -Zahlen, wie sie häufiger bei Phosphorsäuremangel, N-, Kalk- oder Chlorüberschuß vorkommen, mehr zu Wachstumshemmungen als zu ausgesprochenen Zellschädigungen kommt. In bezug auf die Pufferung besteht keine direkte Beziehung zu den bei höherer oder niedrigerer aktueller pH -Zahl vorkommenden Schädigungen. Kalkmangel verursacht z. B. eine Abschwächung, Kalimangel ein Anwachsen der Pufferkapazität, bei Phosphorsäuremangel ist die Pufferung erhöht, bei Chlorüberschuß stark herabgesetzt. Es erscheint lediglich die Schlußfolgerung möglich, daß weder zu geringe noch zu starke Pufferung für das Pflanzenwachstum günstig ist. Einzelheiten im Orig. (Biochem. Ztschr. 247. 35—67. 15/4. 1932. München, Bayerische Landesanstalt für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) KOBEL.

Kazuo Yamafuji, Über die chemischen Bestandteile des Tabaks. I. Mitt. Über die organischen Basen und Säuren der frischen Tabakblätter. Aus ca. 3 kg frischen Tabakblättern wurden isoliert: 9,0 g Nicotin, 0,01 g Histidin als Dihydrochlorid, 0,2 g Betain als Chloraurat, 0,1 g Adenin als Pikrat u. Spuren Arginin. — Die durch Pb fälltbaren Säuren des frischen Tabaks wurden verestert, die Ester fraktioniert dest. u. zur Identifizierung in Hydrazide bzw. Benzylidenverbb. überführt. Die quantitative Best. der Säuren nach KISSLING ergab 1,3% Äpfelsäure, 0,6% Citronensäure u. 0,09% Oxalsäure. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 13—16. 1931. Kyushu, Kaiserl. Univ., Agrikulturchem. Labor. der Landwirtschaft. Abt.) KOBEL.

Hiroshi Hasegawa, Über die chemischen Eigenschaften des in Tabakblättern vorhandenen Flavonderivats, besonders in Hinblick auf Farbe und Qualität der getrockneten Blätter. Das wichtigste Merkmal getrockneter Tabakblätter ist ihre Farbe. Vf. hat nun festgestellt, daß frische Tabakblätter u. fast alle Sorten getrockneter Tabakblätter stets ein Flavonderivat enthalten, das auf Grund physikal. u. chem. Eigg. als Quercetin-rhamno-glucosid (Rutin) identifiziert wurde. Die Farbänderungen beim Trocknen der Tabakblätter (grünlich → gelblich → bräunlich → fast unveränderlich braun) zeigten große Ähnlichkeit mit den Farbtönen, die durch Einw. von Kobaltpentamminchloridlsg. (I) auf frische Tabakblätter hervorgerufen wurden u. entsprachen den bei der Oxydation von Rutin durch I auftretenden. Vf. nimmt deshalb an, daß die Färbung getrockneter Tabakblätter im wesentlichen auf das in den Zellen vorhandene Oxydationsprod. des Rutins zurückzuführen ist. Quantitative colorimetr. bzw. titrimetr. Bestst. des Flavonderiv. in 233 Arten von getrockneten Tabakblättern ergaben, daß diese Substanz reichlicher in hell gefärbten besseren Blättern vorkommt als in mißfarbenen schlechteren u. ebenfalls reichlicher in frischen als in älteren Blättern. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 73—74. Sept./Dez. 1931.) KOBEL.

J. Bodnár und Ladislaus Barta, Biochemische Untersuchung der Tabaktrocknung und -fermentation. I. Mitt. Änderung der H-Ionenkonzentration des Tabaks während der Trocknung und Fermentation. Die [H] des Tabaks vermindert sich während der Trocknung u. erhöht sich während der Fermentation. Das wirkliche Maß der Säuerung kann bei der Fermentation unter Berücksichtigung des während der Tabakgärung

entstandenen NH_3 beurteilt werden. Die Erhöhung der $[\text{H}^+]$ bei der Fermentation kann auf den Zerfall des Pektins bzw. auf die Abspaltung des in demselben vorhandenen esterartig gebundenen Methylalkohols (NEUBERG u. KOBEL) zurückgeführt werden. (Biochem. Ztschr. 247. 218—23. 15/4. 1932. Debrecen, Medizin.-chem. Inst. der Univ.) KOBEL.

Alb. van Druten, *Bemerkung zu den Studien von M. Hahn und O. Ehrismann: Über Nicotin und Entnicotinisierung des Tabakrauchs*. I. Vf. weist auf die mit den Ergebnissen von HAHN u. EHRISMANN (C. 1931. II. 3411) nicht übereinstimmenden Resultate seiner eigenen Verss. (C. 1931. II. 3170, 1932. I. 1589) hin u. glaubt die Befunde der genannten Autoren auf nicht genügende Beachtung absol. gleicher Bedingungen bei den zu vergleichenden Verss. mit u. ohne „Bonicot“-Einspritzung zurückführen zu können. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 113. 754—55. 19/3. 1932. Utrecht, Centraal Labor. voor de Volksgezondheit.) KOBEL.

O. Ehrismann und M. Hahn, *Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bemerken, daß ihre Ergebnisse (C. 1931. II. 3411) sich im wesentlichen auf Zigaretten beziehen, u. daß sie selbst angegeben haben, daß der „Effekt des Bonicots bei verschiedenen Tabakfabrikaten ein verschiedener ist“. Nach Ansicht der Verf. sind die Verss. von VAN DRUTEN (C. 1931. II. 3170, 1932. I. 1589) nicht maßgebend für eine allgemeine Beurteilung der Bonicotverf., da er nur eine einzige Zigarrensorte untersucht hat u. seine Rauchweise der natürlichen nicht ganz entsprach. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 113. 756—57. 19/3. 1932.) KOBEL.

I. Traube, *Zur Frage der Entnicotinisierung des Tabaks*. Unter Hinweis auf die ablehnende Kritik des „Bonicot-Verf.“ zur Entnicotinisierung des Tabakrauchs von KRISLING (C. 1932. I. 1589) weist Vf. auf das von ihm u. SKUMBURDIS (C. 1932. I. 887) beschriebene Verf. zur Entnicotinisierung mittels Silicagel hin. (Chem.-Ztg. 56. 287. 9/4. 1932. Berlin.) KOBEL.

A. Schaarschmidt und H. Hofmeier, *Bemerkung zu der Veröffentlichung: „Kolloidchemische Untersuchungen über Tabak“ von Prof. Dr. I. Traube und Dr. K. Skumburdis*. (Vgl. C. 1932. I. 887.) Polemik bzgl. Patentstreitigkeiten. (Angew. Chem. 45. 295. 16/4. 1932. Berlin u. Braunschweig.) KOBEL.

I. Traube und K. Skumburdis, *Erwiderung*. (Vgl. vorst. Ref.) Polemik bzgl. Patentstreitigkeiten. (Angew. Chem. 45. 295—96. 16/4. 1932. Berlin.) KOBEL.

Gabriel Philip Tussaud, Rickmansworth, England, *Behandlung von fett- und ölhaltigen Samen*. Man weicht die Samen, z. B. Sojabohnen in *W.* auf, bis sie etwa das $2\frac{1}{2}$ -fache ihres Gewichtes an *W.* aufgenommen haben u. behandelt sie darauf mit SO_2 bei 110—140°. Das Prod. soll für diätet. Zwecke Verwendung finden. (E. P. 364 309 vom 16/12. 1930, ausg. 28/1. 1932.) SCHÜTZ.

Emil Gränitz, Chemnitz, *Verfahren zur Herstellung eines Streumehles für Bäckereizwecke aus den Gefäßbündeln der Kartoffel*, dad. gek., daß dieselben nach dem Auswaschen der Stärke bis an die Röstgrenze getrocknet u. alsdann vermahlen werden. (D. R. P. 548 352 Kl. 2c vom 1/1. 1931, ausg. 11/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

M. Clinton Mason, übert. von: **William C. Anderson**, Kalifornien, *Behandlung von Getreide*. Man erhitzt Getreide, Reis u. dgl. mit den Dämpfen, die aus ihm durch Erhitzen auf 120° F während 20 Minuten gewonnen werden, worauf bis über 160° F 25 Minuten erhitzt u. schließlich durch Durchleiten von k. Luft die M. abgekühlt wird. Es gelingt auf diese Weise, ein haltbares Prod. zu erzielen, ohne das Getreide u. dgl. mit antisept. Stoffen zu zersetzen. (A. P. 1 850 123 vom 26/2. 1929, ausg. 22/3. 1932.) SCHÜTZ.

Percy Worthington, Durban, und **Horace Christian Webb**, Westville, Südafrika, *Konservieren von Früchten*. Man überzieht Früchte, z. B. Citronen, Apfel, Tomaten u. dgl. mit einer Schicht von Na- oder NH_4 -Ichthyolsulfonat. (E. P. 368 822 vom 9/12. 1930, ausg. 7/4. 1932.) SCHÜTZ.

Stewart Curtis Packers, Inc., übert. von: **Alexander B. Stewart**, Los Angeles, Kalifornien, *Behandlung und Aufbewahrung von grünen Oliven*. Man taucht die Oliven in eine in einem Behälter befindliche Salzsole, die mit Geschmacksstoffen gemischt ist, worauf ein genießbares Öl über die Sole gegossen, der Behälter verschlossen, gekocht u. sterilisiert wird. (A. P. 1 852 941 vom 2/4. 1930, ausg. 5/4. 1932.) SCHÜTZ.

Pomosen-Werke G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Beseitigung von Stärke aus pektinhaltigen oder ähnlichen Lösungen*, dad. gek., daß man die Lsg. mit hochporösen Stoffen, wie Bleicherde, oder zellstoffhaltigen Stoffen pflanzlicher Herkunft, z. B. gemahlener

Nußschalen, versetzt u. die Fl. dann wie üblich von dem Adsorptionsmittel abfiltriert. (D. R. P. 547 806 Kl. 53 k vom 8/1. 1929, ausg. 8/1. 1929.) SCHÜTZ.

Karl S. Felix, Großharthau b. Dresden, *Herstellung eines alkoholfreien, kohlen-säurehaltigen, vorzugsweise hellen, klar bleibenden, von Eiweißstrübungen freien Malz-, insbesondere Weizenmalzgetränktes*, dad. gek., daß vor dem Filtrieren ein Vorpasteurieren, am besten in einem Stahlfaß, erfolgt, darauf bei etwa 0° abgekühlt u. gegebenenfalls zwecks Haltbarkeit des Erzeugnisses in üblicher Weise nachpasteurisiert wird. (D. R. P. 547 805 Kl. 53 k vom 29/10. 1929, ausg. 29/3. 1932.) SCHÜTZ.

Hermann Bauermeister Maschinenfabrik u. Mühlenbauanstalt G. m. b. H., Altona-Ottensen, *Kakaopulver von rotbrauner Färbung*, dad. gek., daß die Vermahlung unterhalb des F. der Kakaobutter etwa bei 25–30° vorgenommen u. das Gut in unmittelbarem Anschluß an die Vermahlung stark, auf etwa 8–10° durch einen in den oberen Teil der Abscheidekammer eingeleiteten Luftstrom gekühlt wird. (D. R. P. 548 271 Kl. 53 f vom 23/8. 1927, ausg. 8/4. 1932.) SCHÜTZ.

Kraft-Walker Cheese Co. Prop. Ltd., Melbourne, übert. von: **Forest Henry Clickner**, Illinois, V. St. A., *Herstellung genießbaren Gummis*. Man entfernt aus pflanzlichen Prodd., z. B. Bohnen u. dgl., auf mechan. Wege ungewünschte Teile, wie die Hülsen, Keime u. dgl., zerkleinert die zurückbleibende M. u. erhitzt sie unter W.-Zusatz auf etwa 150° F, worauf das Prod. bei dieser Temp. filtriert wird. (Aust. P. 580/1931 vom 6/2. 1931, ausg. 10/9. 1931.) SCHÜTZ.

Sweets Laboratories Inc., V. St. A., *Kaugummi*. Kautschuk (Latex, Crepe, Pontianak, Jelutong, Sapotilla) wird stark gewalzt, ein gewöhnlich fester Fettkörper wie hydriertes Öl (Baumwollsamöl, Arachisöl) u. danach ein Harz wie Cumaronharz zugesetzt, die Mischung in Wärme, vorzugsweise in Ggw. von w. W., durchgearbeitet. Weitere Harze, Öle, Wachse sowie Geschmack- u. Arzneistoffe können zugesetzt werden. (F. P. 717 265 vom 19/5. 1931, ausg. 6/1. 1932.) PANKOW.

American Chicle Co., übert. von: **Leon W. Geller**, New York, *Basis für Kaugummi*. Die M. besteht aus einer Mischung von weichem Chlorparaffinharz, hartem Chlorparaffinharz u. depolymerisiertem Gummi. (A. P. 1 855 016 vom 2/10. 1928, ausg. 19/4. 1932.) SCHÜTZ.

American Chicle Co., übert. von: **Leon W. Geller**, New York, *Basis für Kaugummi*. Die M. besteht aus Fett, Fettsäuren, Chlorparaffinharz u. Gummi (Latex), gegebenenfalls unter Zusatz von Seife. (A. P. 1 855 017 vom 2/10. 1928, ausg. 19/4. 1932.) SCHÜTZ.

Eugene Daylesford Patterson, Victoria, Australien, *Krem für Nahrungszwecke*. Der Krem besteht aus 19 Teilen Butterfett, 7 Teilen Milchpulver, 0,75 Teilen Rohrzucker, 1 Teil Gelatine, 0,25 Teilen Borax, 10 Teilen tier. Fett u. geringen Mengen Farbu. Geschmacksstoffen, sowie 62 Teilen W. (Aust. P. 102/1981 vom 8/1. 1931, ausg. 28/1. 1932. Zus. zu Aust. P. 27 883/1930; vgl. C. 1932. I. 759.) SCHÜTZ.

Albert Kuba Epstein und Marvin Curtis Reynolds, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Mayonnaise*. Man imprägniert eine Emulsion von genießbarem Öl u. Eiern mit CO₂ bei einer Temp., die hoch genug ist, um das Öl fl. zu erhalten. Der Geh. an CO₂ muß größer sein als die in dem Prod. l. Menge. (Can. P. 290 475 vom 19/3. 1928, ausg. 18/6. 1929.) SCHÜTZ.

Walter Mohr und Max Schulz, Kiel, *Futtermittel aus Casein*, 1. dad. gek., daß Casein in techn. Milchsäure gel. u. mit eingedickter, süßer Molke bzw. zwecks alsbaldiger Verfütterung mit nicht eingedickter Molke, gegebenenfalls unter Zusatz von CaO, versetzt wird. — 2. dad. gek., daß Casein in eingedickter, stark angesäuertes Molke gel. u. gegebenenfalls das erhaltene Prod. zwecks alsbaldiger Verfütterung mit W. verd. wird. (D. R. P. 544 849 Kl. 53 g vom 1/8. 1930, ausg. 22/2. 1932.) SCHÜTZ.

Towarzystwo Handlowo-Przemyslowe „Albumina“ Sp. z. o. o., Warschau, *Reines Eiweiß aus Lupinensamen u. dgl.* Die Samen werden mehrfach mit verd. Alkalilsgg. in Ggw. von Reduktionsmitteln (NaHSO₃) behandelt, das Eiweiß in bekannter Weise durch Säuren ausgefällt u. mit Oxydationsmitteln (H₂O₂) gebleicht. (Poln. P. 12 660 vom 11/10. 1928, ausg. 20/12. 1930. Zus. zum Poln. P. 7983. SCHÖNFELD.)

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

E. F. Armstrong, *Fetthärtung*. (Vgl. C. 1932. I. 1128.) Besprechung der Fetthärtung vom prakt. u. theoret. Standpunkt unter Berücksichtigung des kontinuierlichen Verf. u. der Wasserstoffzeugung mit Hilfe der KNOWLES-Zelle. Angabe neuer

Anwendungsgebiete: Verbesserung schlechter Schmalzsorten, Bleichung von Palmöl, Herst. von gehärtetem Kokosöl usw. Wichtigkeit der Vitaminfrage für die Margarine-industrie. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 92—94. 29/1. 1932.) WITTKA.

C. Riess, *Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure und Oleinalkohol*. Die fettende Wrkg. der sulfonierten Öle hängt außer von der Art des verwendeten Öls sehr von den Sulfonierungsbedingungen u. den dadurch beeinflussten Vorgängen der H₂SO₄-Bindung, Fettspaltung u. Bldg. von Oxyfettsäuren usw. ab. Die Sulfonierungsbedingungen sollten so gewählt werden, daß neben Erreichung einer genügenden Sulfonierung (Bldg. von Fettschwefelsäureestern) das für die fettende Wrkg. wertvolle Neutralfett möglichst unverändert erhalten bleibt u. die Bldg. von freien Fettsäuren (die zu Fettsäureschlägen auf dem Leder führen können) u. von Oxyfettsäuren vermieden wird. Vorliegende Unterss. bezwecken, den Einfluß der Temp., H₂SO₄-Menge u. Einwirkungsdauer auf den Verlauf der einzelnen Sulfonierungsrrk. festzustellen. Um übersichtbare Verhältnisse zu haben, benutzte Vf. zur Sulfonierung zwei einfache Körper, Ölsäure u. Oleinalkohol. — Die Verss. mit Ölsäure zeitigten folgende Ergebnisse: Die Anlagerung von H₂SO₄ an die Doppelbindung der Ölsäure erreicht bei Zimmertemp. schon in den ersten Stdn. der Einw. ihr Maximum. Bei längerer Einw. nimmt der Geh. an organ. gebundener H₂SO₄ wieder ab. Diese Verseifung, die zur Bldg. von Oxystearinsäure führt, ist um so größer, je mehr H₂SO₄ angewandt wurde. Die Oxystearinsäure ist zum größten Teil verestert. Auch höhere Temp. u. längere Einw. begünstigen die Entstehung von Oxystearinsäure. Bei 0° verläuft die H₂SO₄-Anlagerung langsamer; sie bildet bei dieser Temp. fast die ausschließliche Rk. Auch nach 24 Stdn. entsteht nur wenig Oxystearinsäure. Bei tiefen Temp. geht die Sulfonierung am weitesten, da dann die Verseifung des H₂SO₄-Esters sehr langsam verläuft. — Die Verss. mit Oleinalkohol zeitigten folgende Ergebnisse: Oleinalkohol wird sowohl an der Doppelbindung als auch an der OH-Gruppe sulfoniert. Die Sulfonierung erfolgt langsamer als bei Ölsäure. Innerhalb 0—40° ist die Anlagerung der H₂SO₄ an die Doppelbindung sehr wenig von der Temp. abhängig. Die Veresterung der OH-Gruppe hingegen hängt stark von der Temp. ab; sie verläuft bei tiefen Temp. sehr langsam, bei höherer Temp. erheblich rascher. Bei höheren Temp. tritt auch, besonders bei Anwendung von 40% H₂SO₄, sehr bald Wiederabspaltung von H₂SO₄ ein. (Collegium 1931. 557—88. Darmstadt, Inst. f. Gerberchem. d. Techn. Hochschule.) GIERTH.

T. P. Hilditch und J. J. Sleightholme, *Untersuchungen über die Natur der in natürlichen Fetten enthaltenen Antioxygene*. I. *Trennung der Fettkomponenten von den „Antioxygenen“ durch Destillation*. Zur Messung der O₂-Absorption wurden je 10 g Öl in einer von THOMAS (Journ. Soc. chem. Ind. 39. [1920] Transact. 10) für die Hydrierung verwendeten Apparatur mit trockenem O₂ bei 100° geschüttelt, u. sowohl die Induktionsperiode, wie die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten gemessen. Beim Vers., die O₂-Absorption bis zu den äußersten Grenzen zu verfolgen, wurde beobachtet, daß in einem gewissen Stadium der Oxydation sich so viel H₂O-Dampf u. CO₂ angesammelt hat, daß die O₂-Absorption zum Stillstand kam. Nach Abkühlen, Evakuieren u. Füllen mit frischem O₂ setzte n. O₂-Absorption wieder ein. In einem typ. Vers. absorbierten 10,5 g Olivenöl in 1940 Min. 882,7 ccm O₂ bei 100° (in den ersten 170 Min. 0,2, in 180 Min. 1,1, in 265 Min. 11,2 u. in 325 Min. 79,8 ccm); die JZ. sank von 83,6 auf 9,2. Beim Erhitzen dieses Öles im Vakuum auf 90—100° fand starke Gasentw. statt, u. die JZ. stieg auf 17,7. Die Verss. erstreckten sich auf Olivenöl, Leinöl, chinesis. u. amerikan. Holzöl u. Dorschlebertran, die entsprechenden Fettsäuregemische, die bei 0,2—0,5 mm Hg dest. Fettsäuren, die Methyl ester der undest. u. dest. Fettsäuren u. die synthet. aus den Fettsäuren regenerierten Glyceride. Die der gleichmäßig raschen O₂-Absorption vorangehende Induktionsperiode, die bei allen Ölen deutlich ausgeprägt war, wurde durch Verseifung bedeutend abgekürzt u. durch Veresterung der Fettsäuren nur zu einem geringen Betrage wieder hergestellt (zur Aufnahme des ersten ccm O₂ waren erforderlich: Olivenöl 180 Min., Leinöl 15 Min., Holzöl 3 Min., Lebertran 10 Min.). Dest. der Fettsäuren bzw. der Methyl ester führte zu einer weiteren Red. der Induktionszeit. Die maximalen O₂-Absorptionsgeschwindigkeiten nach Ablauf der Induktionsperiode waren dagegen bei den Fettsäuren u. Estern etwa der gleichen Größenordnung wie bei den entsprechenden Fetten. Die synthet. aus den dest. Olivenöl- u. Leinölfettsäuren hergestellten Glyceride hatten die kürzesten Induktionsperioden. Die relativ längsten Induktionsperioden zeigten die Esterfraktionen vom niedrigsten Kp. u. die Dest.-Rückstände, die kürzesten die mittleren Fraktionen, welche fast gänzlich aus ungesätt.

Estern der C₁₈-Säuren bestanden. Die Verss. bestätigen die Annahme, daß natürliche Antioxydantien die Öle zu begleiten scheinen u. die Ursache der „Induktionsperiode“ sind. Ihrer chem. Natur nach scheinen sie nicht immer der gleichen Art zu sein; in gewissen Fällen dürfte es sich um Proteine oder Proteinabbauprod. handeln. Verss. mit Olivenöl zeigen, daß durch Kochen mit verd. HCl die Induktionsperiode aufgehoben wird, ebenso durch Behandeln mit geringen Mengen verd. Alkali. Schütteln mit 1% konz. H₂SO₄ bei 95° führte dagegen zur Erhöhung der Resistenz des Olivenöls gegen Oxydation. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 39—44. 5/2. 1932.) SCHÖNFELD.

Vizern und Guillot, *Beitrag zur Untersuchung der Löslichkeit der Fette in organischen Lösungsmitteln*. Für die Extraktion der Fette bzw. für die Best. von Verunreinigung der Fette werden als Lösungsm. Ä. bzw. PAe. verwendet. Indessen ist Ä. oder PAe. nur ein unvollkommenes Lösungsm. für feste Fette, u. nur CS₂ kann als generelles Lösungsm. betrachtet werden. Bei der Best. der Fremdstoffe in einem Speisefett durch Lösen des Fettes in 10 Teilen Ä. wurde am nächsten Tage eine Abscheidung einer in w. Ä. l. Substanz beobachtet. Der auskristallisierte Teil hatte die VZ. 194, JZ. 0, F. 68°; es ist also ein tristearinreiches Glycerid auskristallisiert. 20 g Talg, gel. in 200 cem Ä. oder PAe., schied nach 6-std. Stehen bei 15° 3—5% feste Glyceride aus, bei 0° sogar 12—15%. Dagegen blieb die Talgls. in der 10-fachen Menge CS₂ klar. Der aus PAe. bei 0° auskristallisierte Anteil hatte den F. 52°, nach nochmaliger Krystallisation stieg der F. auf 58° u. blieb bei weiteren Krystallisationen aus PAe. unverändert. Eine Fraktionierung der festen Glyceride aus PAe. bei 0° ist also nicht möglich. Dagegen konnte durch 3-faches Umkrystallisieren der aus PAe. abgeschiedenen Glyceride vom F. 52° der F. auf 68° gebracht werden. Ähnliche Beobachtungen wurden an gehärtetem Erdnußöl gemacht. Cocosfettlsg. in Ä. oder PAe. blieben bei 0° klar. Gemische von Talg u. Cocosfett ergaben merkwürdige Krystallisation aus Ä. oder PAe., beginnend mit einem Talgzusatz von 20%. Das beste Lösungsm. für Fette ist CS₂. (Chim. et Ind. 27. Sonder-Nr. 3 bis. 580—81. März 1932.) SCHÖNFELD.

S. Camilla, *Die modifizierte Marchandmethode und ihre Bedeutung bei Bestimmung und Identifizierung des Fettes in Lebensmitteln und industriellen Produkten*. Bei Anwendung der modifizierten Methode von MARCHAND muß bei W.-haltigen Prodd. der Best. eine Entwässerung durch Verrühren mit gebranntem Gips vorangehen. Zur Best. selbst wägt man in einen durch eingeschlifften Stopfen verschließbaren 25 cem-Zylinder 1 g Substanz ein, gibt 20 cem Ä. hinzu, läßt das Gemisch über Nacht stehen, nimmt dann 10 cem Ä. ab, bringt sie in ein Butyrometer, fügt 10 cem 95%ig. A. u. nach Umschütteln 10 cem W. hinzu. Man schließt das Butyrometer, schüttelt es einige Minuten kräftig, bringt es in ein W.-Bad, das auf 37—40° erwärmt ist u. läßt es darin, bis keine Fettbläschen mehr aufsteigen. Die das Fett enthaltende äth. Schicht wird bei gewöhnlicher Temp. abgelesen. 0,1 g Fett entsprechen meist 3 Teilstrichen des Butyrometers. (Vgl. C. 1931. I. 2133.) (Annali Chim. appl. 22. 83—87. Febr. 1932. Turin, Lab. d. Zollbehörde.) G. WEISS.

G. A. Pitman, *Weitere Versuche über den Ölgehalt von Oliven*. (Vgl. KALOYERAS, CRUESS u. LESLEY, C. 1929. II. 1238.) 50 g der Olivenpaste + 50 g Trichloräthylen werden in dicker Flasche (Milchflasche) mit Schraubverschluß unter Zusatz von 2—3 Glaskugeln 1,2—2 Stdn. geschüttelt, die Emulsion mit Na₂SO₄ gebrochen u. der Fettgeh. aus der D. der Lsg. abgeleitet. Das Verf. ist einfacher als das refraktometr. *Halowax-Verf.* (mit α -Monochlornaphthalin). (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 11. 203—05. März 1932. California, Univ.) GROSZFELD.

Karl Braun, *Qualitative und quantitative Reaktionen zur Bestimmung der Ranzidität von Fetten und Ölen*. Krit. Übersicht der Literatur. (Chem.-Techn. Rdsch. 47. 23—25. 19/1. 1932.) SCHÖNFELD.

A. L. Menu, Brüssel, *Extraktion von Ölen mittels Lösungsmitteln*. Um die letzten Anteile von Lösungsm. aus dem Öl zu entfernen, wird dieses auf einem W.-Bade von entsprechender Temp. erwärmt. (Belg. P. 364 505 vom 14/10. 1929, Auszug veröff. 15/4. 1930.) M. F. MÜLLER.

Kurt Rülke, Berlin, *Verfahren zum Sulfonieren von Fettsäuren, Ölen, Harzen und anderen geeigneten Rohmaterialien*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Acetonitril als Verdünnungs- bzw. wasserentziehendes Mittel. Zweckmäßig wird mit der doppelten Säuremenge als üblich sulfoniert. (D. R. P. 548 189 Kl. 12o vom 27/3. 1928, ausg. 8/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

Hans Stockhausen, Krefeld, Fritz Schlotterbeck, Heidelberg, Conrad Cremer und Arnulf Hecking, Krefeld, Herstellung von sulfonierten Ölen, Fetten oder Fettsäuren durch rasches Eintragen von konz. H_2SO_4 in Mengen von 45 bis 100% auf die Fettsubstanz berechnet unter Kühlen bei 10 bis 15°, worauf unmittelbar danach ausgewaschen u. neutralisiert wird. — 100 Teile *Ricinusöl* werden bei 10 bis 15° mit 100 Tln. H_2SO_4 (66° Bé.) so schnell wie möglich versetzt. Darauf wird sogleich mit W. oder Salzlg. gewaschen u. neutralisiert. Vgl. F. P. 632 738; C. 1928. I. 2141. (A. P. 1 849 209 vom 5/7. 1927, ausg. 15/3. 1932. Schwz. Prior. 30/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäurederivaten der Oxyfettsäuren, dad. gek., daß man Oxyfettsäuren u. deren Umwandlungsprodd. mit sulfonierten aromat. Carbonsäuren oder deren Anhydriden, zweckmäßig unter Zusatz von Lösungsm., in der Wärme kondensiert u. gegebenenfalls die so erhältlichen Prodd. sulfoniert. — 93,2 Teile *Ricinusöl* u. 22,8 Teile Phthalsäureanhydrid- β -sulfonsäure werden rasch auf 105° erhitzt u. etwa 5 Min. auf 105—107° gehalten. Das Rk.-Prod. ist ein dickfl. Öl, das mit W. eine fast völlig klare opalisierende, beim Schütteln schäumende Lsg. liefert. Dazu noch zahlreiche weitere Beispiele. (Vgl. F. P. 705 071; C. 1931. II. 1783.) (D. R. P. 548 799 Kl. 12o vom 28/3. 1930, ausg. 22/4. 1932. Schwz. Prior. 25/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Anthony James Hailwood und Richard Patrick Mc Glynn, Manchester, Herstellung von acetylierten oxydierten Ölen oder Fettsäuren durch Behandlung eines pflanzlichen oder tier. Öles mit mehreren olefin. Doppelbindungen oder der entsprechenden Fettsäuren mit H_2O_2 in Ggw. von Eg. — 100 Teile japan. Fischöl, 400 Teile Eg. u. 100 Teile H_2O_2 (20 Vol.-%) werden 4 Stdn. bei 95° erhitzt. Das Öl wird dekantiert oder dest. u. säurefrei gewaschen. (E. P. 362 971 vom 10/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

R. T. Vanderbilt Co. Inc., New York, übert. von: Paul J. Murrill, East Norwalk, Connecticut, Verfahren zum Stabilisieren von Ölen. Als Stabilisatoren werden Phenylphenolate verwendet, die durch Einw. von Phenylphenolen, z. B. 2- oder 4-Oxydiphenyl, auf Diphenylguanidine, Triäthanolamine oder Alkylendaryldiamine entstehen. Die Stabilisatoren können vor dem Zusatz zu den Ölen in einem organ. Lösungsm. gel. werden. (A. P. 1 852 788 vom 4/3. 1930, ausg. 5/4. 1932.) RICHTER.

R. T. Vanderbilt Co. Inc., New York, Verfahren zum Haltbarmachen von mineralischen, tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten und von Seifen, 1. dad. gek., daß diesen Stoffen *Phenylphenolate*, insbesondere o- oder p-Phenylphenolate einer Base, zugesetzt werden, die, wie Diphenylguanidin, Triäthanolamin oder Alkylendaryldiamin, selbst konservierende Eigg. besitzt. — 2. dad. gek., daß Phenolat in Form einer Lsg. in flüchtigem Lösungsm. zugesetzt u. das Lösungsm. danach verflüchtigt wird. — 3. gek. durch die Verwendung eines p-Phenylphenolates, insbesondere eines p-Phenylphenolates des Äthylendiphenyldiamins. — 4. gek. durch die Verwendung von o-Phenylphenolaten. (D. R. P. 537 129 Kl. 23a vom 7/5. 1930, ausg. 30/10. 1931. A. Prior. 4/3. 1930.) ENG.

George S. Jamieson, Vegetable fats and oils. New York: Chemical Catalog Co. 1932. (444 S.) 8°. S. 650.

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

James A. Austin, Latexmischungen erschließen neue Gebiete in der Textilindustrie. Verwendung von Latex u. Latexmischungen zur Herst. von neuen Gewebetypen, künstlichem Leder usw. (Textile World 81. 1018—19. 19/3. 1932.) FROMANDI.

E. Fonrobert, Die Herstellung von amerikanischem Öltuch. (Paint Manufacture 2. 42. Febr. 1932.) SCHEIFELE.

Juan Boix, Die Verwendung chemischer Produkte zum Konservieren der Fischernetze. Geeignet sind die Oleate u. Resinate des Cu, besonders im Gemisch mit Teer. — Hg-Verbb. scheinen in Seewasser zu ll. zu sein. (Quimica e Industria 9. 53—56. März 1932.) WILLSTAEDT.

J. Mc Isaac, Die Ausrüstung von wollenen und kammgarnenen Stückwaren. Schluß zu C. 1932. I. 2253. (Canadian Textile Journ. 49. No. 7. 37—40. 8/4. 1932.) FRIEDE.

Chas. E. Mullin und Roy L. Mc Gee, Immunisierte Baumwolle und ihre Anwendungsgebiete. (Textile Recorder 49. Nr. 584. 73. Nr. 585. 61—63. Nr. 586. 63. 65. Nr. 587. 61. Nr. 588. 55—56. 15/3. 1932. — C. 1932. I. 892.) FRIEDEMANN.

Gabriel Desmurs, *Die Anwendungen der ultravioletten Strahlen in den Textilindustrien*. Beschreibung der Lampen, der Phänomene der Fluoreszenz u. der Anwendung des ultravioletten Lichts u. der Fluoreszenz in der Seidenraupenzucht. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10. 231—37. März 1932.) FRIEDEM.

Fritz Hoyer, *Papiermaché*. Beschreibung der üblichen Rohstoffe u. Verff. (Kunststoffe 22. 84—86. April 1932.) H. SCHMIDT.

Andreas Christensen, *Sulfitverfahren und Edelstähle*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 2375 referierten Arbeit. (Paper Mill Wood Pulp News 55. Nr. 8. 34—38. 20/2. 1932.) FRIEDEMANN.

E. Wedekind und O. Engel, *Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Cellulose durch schonende Trennung der beiden Hauptkomponenten des Holzes*. Beschreibung eines Verf., das die Gewinnung von Zellstoff aus Fichten-, Buchen- u. Kiefernholz bei niedrigen Temp. (ca. 90°) ohne äußeren Druck mit Hilfe eines organ. Lösungsm. in Ggw. geeigneter Katalysatoren ermöglicht. Das Lignin geht dabei allmählich in Lsg., während der Zellstoff unter Erhaltung der Faserstruktur u. mit einem durch den n. Bleichprozeß leicht entfernbaren Restgeh. inkrustierender Substanz zurückbleibt. Die Ausbeute entspricht etwa dem Sulfitverf. Durch Abdampfen des Lösungsm. läßt sich das Lignin, das nur schwach gelb gefärbt ist, isolieren u. ist so, da bei dem neuen Verf. keine Zellstoffablaugung anfällt, möglicherweise neuen techn. Anwendungen zugänglich. (Dtsch. Forstwirt 14. 135—36. 1932. Hann. Münden, Forstl. Hochsch. Sep.) HELLRIEGEL.

A. Lauiffs, *Die Beeinflussung der Eigenschaften von Acetatkunstseide durch gebräuchliche Waschmittel*. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 181—82. 10/4. 1932. — C. 1932. I. 265 4.) SÜVERN.

Chr. Stark, *Die Wasserbereitung zur Herstellung von Nitrocellulose für die Celluloid- und Nitrolackfabrikation*. (Kunststoffe 22. 52—55. März 1932.) WILBORN.

Franz Kölbl und L. Zakarias, *Die Ausgiebigkeit der Appretur und der Verdickungsmittel*. Vff. haben nach verbesserter Methode mit dem Gelatinometer nach LUERS u. HERITES (Hersteller: F. & M. LAUTENSCHLÄGER G. m. b. H., München) Verss. über das Verhalten von Stärke u. Verdickungsmitteln gemacht u. insbesondere gleichzeitig die *Dickkraft* u. die *Verschiebungselastizität* von Stärkekleistern bestimmt. Ferner wurden die Beziehungen zwischen Reißgewicht u. Reißzeit, sowie der Einfluß der Alterung auf die Eigg. der Verdickungsmittel studiert. (Monatsschr. Textil-Ind. 47. 62—63. Mellands Textilber. 13. 262—63. 1932.) FRIEDEMANN.

B. W. Scribner, *Vorschriften bezüglich Dauerhaftigkeit von Druck- und Schreibpapier*. Während bisher nur für eine einzige Klasse die Zus. des Papiers bzgl. seiner Dauerhaftigkeit vorgeschrieben ist, im übrigen keinerlei diesbezügliche Vorschriften bestehen, entwickelt Vf. ein System, das alle Papiertypen umfaßt u. nach seiner Dauerhaftigkeit klassifiziert. (Trans. A. S. M. E. Printing Industries 52. No. 19. 21—25. 1930.) HAMBURGER.

Julius Bekk, *Drucktechnische Papierprüfung*. Vf. hat zahlreiche Meßmethoden, die sich jeweils auf eine fest definierte Druckeig. des Papiers beziehen, ausgearbeitet: Methoden zur Messung der Glätte, Zusammendrückbarkeit, Saugfähigkeit, Staubung u. Kratzwrkg. Das Meßprinzip der *Glätte* ergibt sich aus der Überlegung, daß eine glatte, starre Fläche u. eine Papieroberfläche sich bei einer bestimmten Pressung um so inniger berühren, je glatter die Papieroberfläche ist. Die „Innigkeit“ der Berührung läßt sich mit großer Genauigkeit dadurch messen, daß man den Grad der zwischen den beiden Oberflächen erfolgten Abdichtung ermittelt. Als Glättezahlgilt die Durchtrittszeit von 10 cm Luft zwischen einer ringförmigen, polierten Metallfläche von 10 qcm u. der zu prüfenden, mit 1 kg/qcm angepreßten Papieroberfläche mittlerer Saugwrkg. von 1/2 Atm. Die *Zusammendrückbarkeit* eines Papiers in bezug auf seine Gesamtdicke wird mit Hilfe der durch Druckerhöhung bewirkten Dickenabnahme der Papiere (ZEISSsches Optimeter) gemessen. Das Prinzip der neuen *Saugfähigkeitsprüfmethode* besteht darin, daß ein Blatt des zu prüfenden Papiers auf einer qdcm-großen Fläche mit einem großen Überschuß der in Frage kommenden Druckfarbe bedruckt wird, um nach einer festgelegten Zeit durch Abwalzen jeden Überschuß der Farbe wieder zu entfernen, so daß nur die weggeschlagene Farbmenge am Probestreifen verbleibt. Der Probestreifen wird sowohl vor dem Bedrucken wie nach dem Abwalzen genau gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen entspricht der weggeschlagenen Farbmenge. Die *Staubungsmessung* beruht auf der Best. des Abschliffes einer Papier-

oberfläche, wobei als Schleifmittel das zu prüfende Papier selbst dient. (Graph. Betrieb 7. 2—10. Jan. 1932.) HAMBURGER.

Walter Brecht und Wilhelm Staedel, *Untersuchungen über die Eignung des Bekk-schen Glätteprüfgerätes für Papiere*. Der BEKKSsche Glätteprüfer (Hersteller: R. FUSS, Berlin-Steglitz) gestattet im Gegensatz zu allen bisher bekannt gewordenen Geräten, die Glätte von Papieren zahlenmäßig zu beurteilen. Schon für kleine Glätteunterschiede gibt das Gerät große Wertdifferenzen, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Fehlergrenze wird von der mehr oder minder hohen Glätte der Papiere nicht beeinflusst. Die mittlere Abweichung der Einzelmessungen vom Gesamtmittel ergibt, sofern die Fehlergrenze (höchstens 2,5%) überschritten wird, ein Maß für den Ungleichförmigkeitsgrad der Glätteverteilung. (Zellstoff u. Papier 11. 679. 1931.) HAMBURGER.

T. Hamburger, *Eine neue Anordnung zur Prüfung der Paßfähigkeit von Papier*. Im Gegensatz zu allen bisherigen Apparaturen wird der Feuchtigkeitsgeh. in dem Prüfgefäß bei der neuen Anordnung zur Prüfung der Paßfähigkeit von Papier genau definiert, konstant gehalten u. dafür gesorgt, daß der Probestreifen dem jeweiligen Feuchtigkeitsgeh. in geeigneter Weise ausgesetzt wird. Zur Herst. geeigneter Luftfeuchtigkeiten werden Waschflaschen mit verschiedenen gesättigten Salzlgg., die nach Belieben ein- oder ausgeschaltet werden können, benutzt. Prakt. erreicht werden durch Lsgg. von Phosphorsäure 20%, von Magnesiumchlorid 43%, von Ammonitrat 65% u. durch W. 96% Luftfeuchtigkeit. (Papierfabrikant 29. 693. 1931.) HAMBURGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Lehne**, München), *Verfahren zur Veredlung von Baumwolle* in loser Form, als Garn oder Gewebe durch Behandeln mit Salpetersäuren, 1. dad. gek., daß die *Salpetersäure* auf der Faser selbst erzeugt wird. — 2. dad. gek., daß die Lsg. eines Nitrats allein oder mit einem Schutzstoff vermischt auf die Ware aufgetragen u. diese mit oder ohne vorherige Trocknung durch ein Schwefelsäurebad geführt u. hierauf die gebildete HNO₃ neutralisiert oder entfernt wird. — 3. dad. gek., daß die Behandlung mit einer Nitratslg. erfolgt, die ein Netzmittel enthält. — 4. dad. gek., daß die Ware vorher, nachher oder an Stelle der Neutralisierung mercerisiert wird. (D. R. P. 549 240 Kl. 8 k vom 25/12. 1926, ausg. 25/4. 1932.) BEIERSDORF.

Industrierwerke Akt.-Ges., Plauen i. V., *Verfahren zur Erzeugung einer versteinenden, leinenähnlich wirkenden Veredlung auf gewebten baumwollenen Gardinen und Spitzen*, dad. gek., daß die Gardinen u. Spitzen mit *Schwefelsäure* über 50¹/₂ Bé bis an die Pergamentierungsgrenze behandelt u. nachfolgend zur Erzielung größerer Elastizität mit calcinierter u. kaust. Soda von höchstens 5° Bé abgekocht werden. (D. R. P. 549 528 Kl. 8 k vom 16/7. 1929, ausg. 28/4. 1932.) BEIERSDORF.

Hans Paetow, Berlin, *Verfahren zum Plissieren von mit Appreturmitteln vorbehandelten Geweben*, dad. gek., daß als Appreturmittel Appreturmassen Verwendung finden, die in wss. Dispersion neben dem Dispergierungsmittel wasserunl. Stoffe, wie Harze, Öle u. dgl. enthalten, so daß die Plissierfalten unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit u. tropfbares W. werden. (D. R. P. 549 963 Kl. 8 g vom 12/12. 1928, ausg. 3/5. 1932.) BEIERSDORF.

British Celanese Ltd., London, und **William Ivan Taylor**, Spondon, *Behandlung von aus Celluloseestern oder -äthern bestehenden oder diese enthaltenden Fasern, Garnen, Bändern oder Filmen*. Um die Eigg. der genannten Stoffe zu verbessern, behandelt man sie bei relativ hohen Temp. (140—160°) mit Verbb., die nur bei diesen Temp., nicht aber bei gewöhnlicher Temp. eine quellende, plastizierende oder lösende Wrkg. auf die Cellulosederivv. ausüben. Solche Verbb. sind mehrwertige Alkohole, z. B. *Glycerin* oder *Glykol*. Die genannte Wrkg. der Alkohole kann modifiziert werden durch Zusätze von gegenüber den Cellulosederivv. bei gewöhnlicher Temp. inerten Stoffen, wie *Äthylactat*, *Diäctonalkohol*, *Diäthyltartrat* u. dgl. Die Behandlung kann entweder unter solchen Bedingungen durchgeführt werden, daß Schrumpfung der Garne usw. eintritt oder indem durch entsprechende Spannung eine Schrumpfung verhindert wird. (E. P. 362 939 vom 8/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.) BEIERSDORF.

August Büniger, Wuppertal-Barmen, *Nicht dehnbare Schnüre, Bänder u. dgl. aus Leinenfasern*. Man tränkt die Schnüre, Bänder u. dgl. mit einer *Latexmischung*, vulkanisiert gegebenenfalls u. streckt sie, indem man sie einem üblichen Lüstring-prozeß unterwirft. Derartig behandelte Schnüre usw. dehnen sich beim Gebrauch dann nicht weiter aus. (E. P. 365 674 vom 31/10. 1930, ausg. 18/2. 1932.) BEIERSD.

Joseph A. Harron, Elkins Park, **James J. Diamond** und **Gustav Bley**, Philadelphia, V. St. A., *Behandlung von Kreppgarn*, das man während des Aufspulens mit einem Konditionieröl behandelt u. auf der Spule schlichtet, um bei dem spannungslosen Ablauf von der Spule auf die Wirkmaschine das Kräuseln zu verhindern. (A. P. 1 799 230 vom 14/5. 1930, ausg. 7/4. 1931.)

ENGEROFF.

Camille Dreyfus, V. St. A., *Erhöhung des Kalandrierungspunktes* („point de repassage“) von *Textilstoffen aus Celluloseestern oder -äthern*. Um die Temp., bei der man Stoffe aus Celluloseestern oder -äthern ohne Gefahr der Schädigung Heißkalandrieren lassen kann, zu erhöhen, behandelt man die Stoffe mit Metallsalzlsgg. (Sn-, Zn-, Al-, Bi-, Sb-, Wo-Salze, besonders SnCl₂) u. fixiert die Beschwerungsmittel durch Nachbehandlung mittels l. Phosphate (z. B. Trinatriumphosphat), Alkalisilicate oder Tannin unter Umwandlung in die entsprechenden unl. Verbb. Wesentlich ist, daß bei dem Verf. eine Quellung der Cellulosederivv. vermieden wird, was man durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihalogenv. (z. B. NaCl, KCl oder CaCl₂) zu dem ersten Behandlungsbad erreicht. (F. P. 718 725 vom 16/6. 1931, ausg. 28/1. 1932. A. Prior. 27/6. 1930.)

BEIERSDORF.

Hermann Haakh, Wien, *Verfahren zur Reinigung von Wolle und anderen Tierhaaren und von Halb- und Ganzfabrikaten aus Wolle* von Teerspritzern u. Farbflecken unter Verwendung von Teeröl oder höhersd. Erdödestillaten, dad. gek., daß die Materialien mit Teeröl bzw. höhersd. Erdödestillaten behandelt werden, denen ein die Gleitfähigkeit u. Viscosität erhöhendes Mittel, wie *Türkischrotöl*, *Wollfett*, *Wollschmälzöl*, mit Schwefelsäure behandeltes pflanzliches Öl, Glycerin, Ölsäure, Leinsamen, Sulfatlauge o. dgl. beigegeben ist. (Oe. P. 126 577 vom 4/10. 1930, ausg. 25/1. 1932. D. Priorr. 7/10. 1929 u. 1/4. 1930. E. P. 363 026 vom 6/10. 1930, ausg. 7/1. 1932.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Waschen kalkhaltiger Wolle*, dad. gek., daß als *Waschmittel* die sauren Ester mehrbas. sauerstoffhaltiger anorgan. Säuren, wie H₂SO₄ u. H₃PO₄, mit aliph. oder cycloaliph. Alkoholen mit mehr als 8 C-Atomen oder ihre Salze oder die echten *Sulfonsäuren* aliph. oder cycloaliph. Verbb. von höherem Mol.-Gew. verwendet werden. Als Alkohole zur Veresterung können *Cetylalkohol* oder die bei der *Reduktion* von *Fettsäuren* oder *Neutralfetten* erhältlichen Alkohole verwendet werden. Es sind angeführt der saure *Cetylschwefelsäureester*, das Na-Salz des Kondensationsprod. von Chlorolein u. *Isäthionsäure*, das Na-Salz der *Oxyoctodekansulfonsäure*, das Na-Salz der durch Behandeln von *gehärtetem Sojabohnenöl* mit SO₂-Gas erhältlichen Sulfonsäure, ferner das Na-Salz des sauren Schwefelsäureesters von hochmolekularen *Paraffinalkoholen*, die bei der *Oxydation* der *Paraffine* erhalten werden. (F. P. 713 451 vom 18/3. 1931, ausg. 28/10. 1931. D. Prior. 9/4. 1930.)

SCHMEDES.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Filzen von Wolle* unter Verwendung saurer Behandlungsfl., denen man Schwefelsäureester von höheren aliph. Alkoholen zugefügt hat. Das Verf. ist dad. gek., daß solche Ester, die wenigstens 9 C-Atome im Molekül enthalten, zur Anwendung gelangen. Man behandelt z. B. 30 kg Wollematerial in üblicher Weise mit 45 l H₂SO₄ von 2° Bé, der man 125 g *Octadecylschwefelsäureester* zugefügt hat. (E. P. 354 851 vom 20/5. 1930, ausg. 10/9. 1931. D. Prior. 17/6. 1929. Zus. zu E. P. 318 610; C. 1930. I. 744.)

ENGEROFF.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Herstellung von Papierstoff aus Holz*, das zunächst mit milden Mitteln, wie Na₂SO₃, K₂SO₃, CaSO₃, MgSO₃, Na₂CO₃ oder K₂CO₃, im Kocher vorbehandelt wird, wobei ein Teil der Nichtcellulosestoffe gel. u. das Holz weichgekocht wird. Darauf wird das Holz mechan. zerkleinert. Ein Nachkochen findet nicht mehr statt. Das Prod. ist dem gewöhnlichen Holzschliff überlegen. (A. P. 1 848 602 vom 28/6. 1921, ausg. 8/3. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Papierstoff aus Holz mit hohem Harzgehalt* durch Verkochen zunächst mit einer nicht-sauren Na₂SO₃-Lsg., Waschen u. Nachkochen mit einer SO₂-Lsg. (A. P. 1 848 661 vom 12/6. 1930, ausg. 8/3. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **Milton O. Schur**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von geformten Gegenständen aus Papierstoff*, insbesondere von Rohren, z. B. für Wasserleitungen. Es werden mehrere Schichten verschiedener Fasermaterialien zusammengeleimt u. gepreßt. Z. B. wird gewöhnlicher Papierstoff u. stark geholländerter Papierstoff gemischt u. zu einer Schicht vereinigt u. darauf ein Film von Cellulosegel auf-

getragen u. aufgepreßt. Dann wird wieder Papierstoff aufgebracht u. das Verf. so oft wiederholt, bis das Stück die erforderliche Dicke besitzt. Dazu mehrere Abb. (A. P. 1 847 269 vom 13/3. 1929, ausg. 1/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Soc. Anon. des Papeteries de Rhode St. Genèse, Rhode St. Genèse, *Herstellung von Lösungen von Harzen, Gummi und ähnlichen Stoffen*. Man mischt eine Harzseife oder einen ähnlichen Stoff mit W. von so hohem Alkaligeh., daß die Lsg. am Ende noch freies Alkali enthält. (Belg. P. 360 612 vom 14/5. 1929, Auszug veröff. 20/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

Raffold Process Corp., Andover, Massach., übert. von: **Clyde A. Benson**, Portland, Maine, *Beschweren und Leimen von Papier*. Dem Papierstoff wird feinverteiltes CaCO₃ zusammen mit einer Harzleimemulsion von Paraffin u. Montanwachs zugesetzt u. später der Leim durch Alaunzusatz niedergeschlagen. Das Prod. wird in üblicher Weise auf der Papiermaschine weiterverarbeitet. (A. P. 1 847 291 vom 30/11. 1927, ausg. 1/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Barrett Co., New Jersey, übert. von: **Pierre Drewsen**, Elmhurst, N. Y., *Herstellung von saugfähiger Pappe*, insbesondere für Dachpappe etc. geeignet, aus Bastfaser-material, wie Flachs, Jute, Manila. Das Ausgangsmaterial wird in einem gewöhnlichen Mahlholländer mit h. verd. Natronlauge behandelt, wobei direkt u. indirekt Dampf zugeführt wird. Darauf wird das Prod. gewaschen u. zu Pappe verarbeitet. (A. P. 1 850 791 vom 16/2. 1926, ausg. 22/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Sulfitzellstoff* aus Holzschnitzeln, die vor dem Kochen z. B. mit einer 20%ig. Na₂SO₃-Lsg. getränkt werden, um darauf im Kocher mit W. u. SO₂ gekocht zu werden. Eventl. werden die Schnitzel mit der Lsg. einer Na-Verb. getränkt, die bei der Kochung mit W. u. SO₂ eine Bisulfitkochfl. zu liefern vermag. Dazu mehrere Abb. (A. P. 1 849 334 vom 1/5. 1926, ausg. 15/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Zellstoff mit hohem α -Cellulosegehalt* durch Behandlung des cellulosehaltigen Materials mit Mercerisierfl., durch Waschen u. Kochen mit SO₂-Lsg. (A. P. 1 848 662 vom 17/6. 1930, ausg. 8/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Cellulosederivaten*. In gleicher Weise wie im Hauptpat. kann man chloracetylierte Cellulose auch mit anderen Basen, wie Pyridin, ferner Chloracetylacetylcellulose mit Trimethylamin oder Pyridin in Toluol bei 50—60° umsetzen. Die Prodd. besitzen gleiche Eigg. wie das nach dem Hauptpat. erhältliche. (Schwz. PP. 150 789, 150 790, 150 791 vom 24/5. 1930, ausg. 1/2. 1932. Zus. zu Schwz. P. 148 491; C. 1932. I. 1847.) ALTPETER.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges., Gampel, Schweiz, **Giorgio Renato Levi** und **Giuseppe Benaglia**, Mailand, Italien, *Erhöhen der Affinität von Celluloseestern gegenüber Farbstoffen*. Man setzt den Estern, z. B. Celluloseacetat, 1 oder mehrere Celluloseester zu, welche veresterbare Gruppen enthalten. Man läßt z. B. auf 200 g Cellulose 800 cem Eg.-Anhydrid, 500 cem Eg. u. 10 cem H₂SO₄ einwirken (30°), setzt zu der Lsg. 100 g Cellulose u. 100 g Cyanessigsäure, läßt 12 Stdn. bei 30° stehen u. vollendet die Acetylierung durch Zugabe von 100 cem Eg.-Anhydrid. — Auch Aminobenzoesäure, Cyanessigsäurecelluloseester sind brauchbar. (E. P. 369 017 vom 1/4. 1931, Auszug veröff. 7/4. 1932. It. Prior. 1/4. 1930.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kunstseide*. Man läßt etwa 300 Fäden nach Verlassen des Spinnbades in einzelnen parallelen Bündeln durch eine Anzahl Nachbehandlungsbäder, in denen sich Führungshaken befinden, unter Vermeidung von Spannung oder Plattdrücken mit einer Geschwindigkeit von 50—100 m in der Minute laufen. Zwischen den Bädern laufen die Fäden über Transportwalzen, deren Geschwindigkeiten je nach der Längenänderung der Fäden geregelt werden; zum Schluß folgt eine Aufspul- u. gleichzeitig Trocknungswalze. Die Fäden besitzen einen guten Glanz, Festigkeit u. ausgezeichnetes Anfärbevermögen. (E. P. 356 975 vom 20/10. 1930, ausg. 8/10. 1931. D. Prior. 18/10. 1929.) ENGEROFF.

Skenandoa Rayon Corp., übert. von: **Beirne Gordon jr.**, Utica, New York, *Herstellung von Kunstseide*. Das Umspulen, insbesondere von Viscoseide, vom Kuchen auf die Spule geschieht mittels einer besonderen Vorr., die dad. gek. ist, daß der Spinnkopf, dessen Boden mit einer Öffnung in der Breite einer bewickelten Spule versehen ist, auf einen zylinderförmigen, der Länge der Spule entsprechenden Mantel gesetzt wird, der seinerseits mit dem Antriebsmotor der Zentrifuge in Verb. steht. Die zu

bewickelnde Spule wird an einem horizontal automat. verstellbaren Halter befestigt, senkrecht von oben in die Mitte des in Drehung versetzten Spinnkuchens eingeführt. Die Vorr. wird an Hand von Zeichnungen näher erläutert. (A. P. 1 800 830 vom 20/3. 1930, ausg. 14/4. 1931.)

ENGEROFF.

Corticelli Silk Co., New London, übert. von: **Abraham P. Furman**, New York, *Künstliche Seide aus tierischen Fasern*. Man verspinnt eine Lsg. von Seide, Seidenabfall, Cocons u. dgl. in Cu- oder Ni-Oxydammoniak mit Zusätzen von Glycerin, Glucose oder anderen nicht reduzierenden Substanzen, sowie Albumin, Leim u. dgl. in ein Bad von 15%iger H_2SO_4 , das außerdem noch Gerbstoffe, $ZnSO_4$ oder $FeCl_3$ enthält. Während oder nach dem Spinnen erfolgt zweckmäßig eine Behandlung mit $HCOH$, Alaun oder Chromaten. Das zum Lösen verwendete Metall kann durch Einw. eines elektr. Stromes auf das Fällbad zurückgewonnen werden. Nach dem gewöhnlichen Neutralisieren wird in einem wss., eine organ. Verb. enthaltenden Bade gewaschen, das den Faden gleichzeitig elast. macht. (A. P. 1 811 119 vom 13/7. 1923, ausg. 23/6. 1931.)

ENGEROFF.

Wolff & Co. Komm.-Ges. auf Aktien und Richard Weingand, Walsrode, *Verfahren zum Metallisieren von Cellulosehydratfolien* unter Verwendung eines auf einer Unterlage erzeugten Metallspiegels, 1. dad. gek., daß man die fertig verfestigte Cellulosehydratfolie in angefeuchtetem, gequollenem Zustand auf den auf der Unterlage befindlichen Metallspiegel aufbringt u. darauf trocknet, worauf man sie samt dem Metallspiegel von der Unterlage ablöst. — 2. dad. gek., daß man den Metallspiegel fortlaufend auf einem endlosen bewegten Bande erzeugt u. eine ebenfalls endlose Cellulosebahn nach Durchführung durch ein Anfeuchtungsbad auf einem Teil des endlosen Bandes aufbringt u. nach Trocknung davon wieder ablöst u. für sich in metallisiertem Zustande aufrollt. — Für die Vernicklung ist z. B. eine Lsg. von 50 g Nickelvitriol u. 25 g NH_4Cl in 1 l W. geeignet. (D. R. P. 545 566 Kl. 75c vom 14/4. 1929, ausg. 3/3. 1932.)

BRAUNS.

Du Pont Cellophane Co., Inc., New York, *Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsundurchlässigen Blättern und Bahnen aus regenerierter Cellulose*, dad. gek., daß man auf die Blätter oder Bahnen aus regenerierter Cellulose ein Gemisch aus einem Harz, einem Wachs, einem Plastifizierungsmittel u. einem Lösungsm. aufbringt, das Lösungsm. entfernt u. dann die überzogenen Blätter oder Bahnen mit einer Deckschicht überzieht, die vorwiegend aus Nitrocellulose oder anderen Celluloseestern, Schellack oder ähnlichen Stoffen besteht. (Oe. P. 126 982 vom 19/12. 1929, ausg. 25/2. 1932. A. Prior. 22/12. 1928.)

ENGEROFF.

Hans Suter, Zürich, *Kunstleder, Wachstuch oder ähnliche flächenartige Gebilde aus gestrichenen Geweben, sowie deren Anwendung*. Beansprucht wird: 1. Kunstleder, Wachstuch oder ähnliche flächenartige Gebilde aus gestrichenen Geweben, zu deren Herst. ein Gewebe aus künstlichen Fasern verwendet wird, dad. gek., daß das verwendete Gewebe bei einer Garnstärke von 120 den., einer Ketteinstellung von 36 Fäden u. einer SchußEinstellung von 29 Fäden auf den Zentimeter, eine Trockenfestigkeit in der Kettrichtung von mehr als 27 kg, in der Schußrichtung von mehr als 24 kg u. eine Naßfestigkeit von mindestens 15 kg in der Kettrichtung u. 12 kg in der Schußrichtung, oder bei anderer Garnstärke oder Fadendichte eine entsprechend größere oder kleinere Festigkeit besitzt u. daß im allgemeinen die Trockendehnung in Kette u. Schuß nicht mehr als 10% u. die Naßdehnung in Kette u. Schuß nicht mehr als 12% betragen soll. — 2. Die Anwendung der durch Anspr. 1 gekennzeichneten Erzeugnisse für Wand- u. Tischbekleidung, für Herst. von Sitzüberzügen, besonders in Fahrzeugen u. dgl. (D. R. P. 547 894 Kl. 8h vom 5/2. 1929, ausg. 30/3. 1932.) BEI.

Gustave Daniel Fortman, Philadelphia, V. St. A., *Herstellung von Kunststoffen unter Verwendung von Leder*. Man zermahlt die bei der Fabrikation von Lederartikeln abfallenden Lederstückchen zu einer völlig homogenen M. u. mischt diese mit einem Bindemittel, welches man folgendermaßen herstellt: Casein, z. B. in Form von gewöhnlichem Kochkäse, wird mit Ammoniaklsg. vermischt, 2 Stdn. stehen gelassen u. hierauf HCl zugesetzt. Nach beendeter Rk. wird die M. getrocknet u. in Bzl. zu einer viscosen Fl. gel. Die Lederteilchen werden mit diesem Bindemittel gut durchgeknetet u. die entstehende plast. M. dann zu Schichten ausgewalzt u. getrocknet. (A. P. 1 829 511 vom 21/3. 1928, ausg. 27/10. 1931.)

BEIERSDORF.

Müller & Mann, Wuppertal-Barmen, *Verfahren zur Herstellung von farbigen Gegenständen aus Blut und gefärbten, wasserunlöslichen Füllstoffen*, dad. gek., daß die aus dieser Mischung durch an sich bekanntes Heißpressen hergestellten Körper, ge-

gebenenfalls vor oder nach dem Härten, mit Bleichmitteln, z. B. H_2O_2 , behandelt werden. — Dadurch verschwindet die durch das Blut bedingte dunkle Farbe u. der Farbton des zugesetzten Füllkörpers tritt zutage. (D. R. P. 545 834 Kl. 39 b vom 7/4. 1925, ausg. 5/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 527 457; C. 1931. II. 1957.) SARRE.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Biegbarer Träger für Tonaufzeichnungen*. Die Schallplattenmasse besteht aus einem Celluloseester in Verbindung mit einem Polyvinylester unter Zusatz eines Weichmachungsmittels, eines Füllmittels, eines Farbstoffs, eines natürlichen oder künstlichen Harzes u. eines mineral. oder organ. Faserstoffes, wie Asbest oder Cellulose. (E. P. 368 621 vom 8/6. 1931, ausg. 31/3. 1932. D. Prior. 7/6. 1930.) GROTE.

Josef Heimbach, München, *Herstellung von weißen unzerbrechlichen und abwaschbaren Schreibtafeln*. Gelatine, $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$, $MgSO_4$ u. MgF_2 werden in W. gel., zu welcher Lsg. Lithopone zugemischt werden. Die Mischung wird auf einen unzerbrechlichen Träger aufgestrichen. (E. P. 369 116 vom 20/7. 1931, ausg. 7/4. 1932.) GROTE.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Franz Fischer, *Biologie und Kohle*. Vortrag. Überblick über die Mitwrkg. von Bakterien an der Inkohlung u. über biol. Oxydations- u. Red.-Rkk. an Kohlen u. kohlenstoffhaltigen Gasen. (Angew. Chem. 45. 185—89. 27/2. 1932. Mülheim [Ruhr], Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

F. S. Sinnatt, *Eine Betrachtung über die Eigenschaften eines Kohlenflözes*. Nach Angabe der Immediatanalysen der petrograph. Einheiten von Kohlen aus verschiedenen Flözen wird auf die Verteilung verschiedener Kohlen beim Sieben von Mischungen, die Zus. von Proben aus verschiedenen Höhen eines Flözes, die Verkokungseigg. u. vor allem den Aschen-F. eingegangen. (Gas World 96. 359—61. 9/4. 1932.) SCHUSTER.

R. H. Kirkup, *Das Whessoe-Bamag-Verfahren für trockene Kohlenaufbereitung*. Für die Aufbereitung von Grobkohle hat das Naßwaschverf. nur unter bestimmten Bedingungen Nachteile gegenüber der trockenen Kohlenaufbereitung, während Klarkohle besser trocken aufbereitet wird. Aufzählung der Nachteile der Naßaufbereitung. Auf vibrierenden, geriffelten Lochblechen sondert sich die Kohle unter der Wrkg. der Luftströme, die durch die Lochreihen eintreten, von den Bergen. Die sich abscheidende Mittelfraktion wird naß aufbereitet. Beschreibung des auf diesem Prinzip beruhenden WHESOE-BAMAG-Trockenaufbereitungsverf. Betriebsergebnisse sowohl einer Naß- als auch einer Trockenaufbereitung der gleichen Kohle. Abbildungen im Original. (Iron Coal Trades Rev. 124. 704—05. 29/4. 1932.) BENTHIN.

H. Manger, *Die Entwässerung des Kohlenschlammes durch Filtration*. Beschreibung von Vakuumdrehfiltern. Verh. verschiedener Kohlenschlämme. (Brennstoff-Chem. 13. 147—49. 15/4. 1932. Magdeburg.) SCHUSTER.

V. Skutl und H. Benesch, *Magnetische Scheideversuche an Braunkohle und Steinkohle*. 3 österr. Lignito u. 1 poln. Steinkohle wurden in einer Korngröße von 0 bis 1 mm Magnetfeldern mit 15000 Kraftlinien/qcm ausgesetzt, wodurch Stoffe, die bisher in techn. Sinne als unmagnet. gegolten haben, magnet. abgeschieden werden können, beispielsweise Limonit, Hämatite, alle Manganerze usw. Durch diese Behandlung konnte der Aschengeh. der Kohlen um 2,2—9,3% erniedrigt, der Heizwert um 345—1036 kcal erhöht u. der Aschen-F. infolge Erniedrigung des Eisengeh. um 35 bis 110% erhöht werden. Die magnet. Scheidung wird gegenüber anderen Aufbereitungsverf. wegen der meist geringen Verbesserung der Kohleeigg. nur ausnahmsweise in Frage kommen. (Glückauf 68. 326—27. 2/4. 1932. Leoben.) SCHUSTER.

Fritz Rosendahl, *Die chemische Ausnutzung der Kohle. III. Hydrierung*. 2. Teil. Patentschriften. (II. vgl. C. 1931. II. 3179.) (Metallbörse 21. 6 Seiten. 22. 13 Seiten.) LESZYNSKI.

John Morris Weiss, *Die Destillation von Kohlentee*. Es werden die verschiedenen Dest.-Methoden für Steinkohlentee beschrieben. Es scheint das Bestreben zu bestehen, von der einfachen Dest. zu Methoden überzugehen, die die höchste Ausbeute an Öl geben. Die augenblicklich prakt. ausgeführten Verf. sind: Dest. mit W.-Dampf, Vakuumdest., Dest. mit Gasrezirkulation, Röhrendest., REILLY-Kok-Dest. u. das BARRETT-Koksretortenverf. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 219—23. 246—50. 18/3. 1932.) CONSOLATI.

W. G. Rumbold, *Reduktion von Phenolen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen*.

Beschreibung des Red.-Verf. nach FISCHER, BAHR u. PETRICK (C. 1932. I. 2118). (Chem. Age 26. 215. 5/3. 1932.) J. SCHMIDT.

Hans Tropsch, *Katalysatoren zur Hydrierung von Phenolen und Kohlenwasserstoffen unter Hochdruck*. Vf. gibt eine Zusammenfassung der zur Hydrierung von Phenolen u. KW-stoffen brauchbaren Katalysatoren. Die Red. von Phenolen wird durch die Sulfide des Mo, W u. Co besonders günstig beeinflusst. Molybdänoxid ist gleichfalls ein guter Katalysator, während WO₃ unwirksam ist. Vollständig unwirksam sind auch ZnCl₂, Al(OH)₃, NiS, V₂O₅, Cr(OH)₃, UO₂, Co(OH)₂, ZnO, Fe(OH)₂ u. FeS. Gleichzeitig mit der Red. der Hydroxylgruppe tritt auch eine Hydrierung des Kerns ein. Diese Rk. ist bei niedrigen Temp. besonders begünstigt. Unabhängig von der Natur des Katalysators findet bei der Red. des Kresols immer eine Abspaltung von CH₃ statt. — Die Crackung u. Hydrierung von Erdöl-KW-stoffen wird durch die Sulfide des Mo, des W u. der Eisengruppe begünstigt. Die Oxyde sind für diese Fälle unbrauchbar. Das Gleiche gilt für die Hydrierung von Paraffinwachsen. (Fuel 11. 61—66. Febr. 1932.) WINNACKER.

A. Key, *Gaswasser; seine Zusammensetzung und seine Behandlung*. (Gas World 96. 387—89. Gas Journ. 198. 83—84. 16/4. 1932. — C. 1932. I. 2915.) SCHUSTER.

D. J. Demorest, *Gewinnung von Ammoniak und leichten Kohlenwasserstoffölen aus Steinkohlengas*. Gemeinverständlicher Überblick. (Fuels and Furnaces 10. 213—16. März 1932.) NAPHTALI.

I. N. Beall, *Die Rektifikation von Naturgaskondensaten*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 2407.) Vf. bespricht ausführlich die verschiedenen Typen von Rektifizierkolonnen u. unterscheidet Niederdruck-Tief-temp.-Kolonnen u. Hochdruckkolonnen. Für beide Arten bespricht er Verdampfung, Kondensation u. die Funktion des Rücklaufes. An Hand von Gleichungen berechnet er die erforderliche Wärmemenge für die Verdampfung. Die Zahl der Platten in der Rektifizierkolonne ist abhängig 1. von deren Wirksamkeit, 2. von der Zus. des Beschickungsgutes, 3. von dem geforderten Grad der Trennung, 4. vom Rücklaufverhältnis u. 5. von der Beschaffenheit des Rücklaufes u. der Art seiner Einführung. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 251—55. März 1932.) K. O. MÜLLER.

O. M. Setrum, *Entwicklung des Butan-Luftprozesses zur Gasherstellung*. Propan, Butan, Propylen u. Butylen als wichtigste Bestandteile der beim Komprimieren von Erdgas anfallenden Kondensate. Herst. eines Versorgungsgases von bestimmtem Heizwert durch Carburieren von Luft oder anderen permanenten Gasen mit den verflüssigten Erdgas-KW-stoffen. Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten. (Ind. engin. Chem. 23. 1190—96. 1931. Detroit, Mich.) SCHUSTER.

G. R. Benz, *Industrielle Verwendung für verflüssigte Gase*. Butan u. ähnliche KW-stoffe bilden ein ideales Heizmaterial in Raffinerien u. Crackanlagen für Wärmebehandlung. Tabellar. Zusammenstellung des Heizwertes der bekanntesten Gase. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 47. 22. 67. 7/4. 1932.) K. O. MÜLLER.

E. F. Nelson und Gustav Egloff, *Das Cracken von argentinischen Ölen*. (Petroleum Times 27. 369—71. 2/4. 1932. — C. 1932. I. 164.) K. O. MÜLLER.

Ernst Zerner, *Über Oxydation von Erdöl-Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoff oder Luft*. Vf. oxydierte Mineralöle im O₂- u. Luftstrom unter Anwendung von 0,02% Manganstearat als Katalysator. Die Oxydation geht scheinbar so vor sich, daß erst eine gelinde Crackung eintritt, um bei den gebildeten Doppelbindungen Angriffsmöglichkeiten für den O₂ zu schaffen. Die Übertragung der Oxydation von reinen Paraffin-KW-stoffen auf Mineralöle war nicht ohne weiteres möglich. Die entstandenen Fettsäuren, die aus 50% Oxysäuren bestanden, ließen sich wohl in Seifen verwandeln, denen aber trotz großen Reinigungsvermögens ein nicht zu überdeckender Geruch anhaftet, der sie unverwendbar macht. (Österr. Seifen-Fachbl. 2. 141—42. 156—57. 1930.) K. O. MÜLLER.

Kenneth H. Slage und E. Emmet Reid, *Die Einwirkung einiger Mercaptane in Kohlenwasserstofflösung auf Kupfer und Kupfersulfid*. Bei Vers., n-Butylmercaptan aus Bzl. mittels Adsorptionsmittel herauszunehmen, fanden Vff., daß bas. CuCO₃·Cu(OH)₂ das Mercaptan 100%ig entfernen, während Cu(OH)₂ —99%, CuSO₄ —66%, Cu-Pulver —50,6%, CuCl₂ —32,1%, CuO —8,5%, HgS —25,0%, Holzkohle 31,7%, Tierkohle 6,1%, PbS —27,2%, Ba(OH)₂ —5,4%, inakt. Silicagel 2,4%, akt. Silicagel 1,1%, Zn-Staub 1,2%, KJ —0,4%, Eisen-Pulver 0,4%, Kieselgur 0,0% adsorbieren. — Vff. untersuchten nun die Wrkg. von Cu u. Cu₂S näher u. fanden, daß Cu₂S u. Cu mit Mercaptanen, die in KW-stoffen gel. sind, Cu-Mercaptide u. -Disulfide bilden.

Die unl. Cu-Deriv. der primären u. niedrigen sekundären Mercaptane bleiben auf der Oberfläche des Cu haften, während die höheren sekundären Mercaptane in Lsg. gehen u. die KW-stoffe färben. — Alkylsulfide u. -disulfide sind gegen Cu u. Cu₂S indifferent. Vff. untersuchten alle handelsüblichen Mercaptane u. haben tabellar. die Befunde zusammengestellt. (Ind. engin. Chem. **24**. 448—51. April 1932.) K. O. MÜLLER.

M. R. Fenske, D. Quiggle und C. O. Tongberg, *Zusammensetzung von pennsylvanischem straight-run Benzin*. I. *Ausführung der Fraktioniervorrichtung*. Um die Zus. u. Klopfeigg. von pennsylvan. straight-run Bzn. zu untersuchen, konstruierten Vff. 2 in ihren Ausmaßen stark verschiedene Fraktionierkolonnen, um deren Arbeitsweise, Rückfluß, Wirksamkeit bei hohem Durchsatz u. geringster Flüssigkeitsstauung in der Kolonne zu untersuchen. Um die Wirksamkeit dieser Kolonnen zu prüfen, wurde Diisobutylen, das aus 2 isomeren Olefinen besteht, fraktioniert. Es zeigte sich, daß durch eine einmalige Fraktionierung die beiden Isomeren, die nur 3,3° voneinander sieden, scharf bei einfacher Arbeitsweise getrennt werden konnten. Bild der Kolonnen, mit genauen Maßen, Arbeitsweise u. genaue Siedeskalen im Original. (Ind. engin. Chem. **24**. 408—18. April 1932.) K. O. MÜLLER.

A. W. Anderson, *Untersuchung an Brennern für Säureschlamm*. Vff. gibt an Hand von Bildern eine Beschreibung der Anordnung u. Arbeitsweise des PEABODY-Brenners mit mechan. Zerstäubung. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer **11**. 241—43. März 1932.) K. O. MÜLLER.

Masakichi Mizuta, *Eigenschaften und Zusammensetzung der Benzinfraktionen typischer japanischer Erdöle*. VII. (VI. vgl. C. 1932. I. 1466.) Die Anilinpunktniedrigung durch Thiophen u. Homologe beträgt etwa 60% derjenigen durch Bzl. Da der Thiophengeh. im straightrun Bzn. prakt. sehr gering ist, beeinflusst er die Best. der arom. KW-stoffe darin nicht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 42 B bis 43 B. Jan. 1932. Japanese Petroleum Co., Ltd.) NAPHTALI.

W. A. Goldtrap, *Erhöhung der Octanzahl in Benzin durch Ausbau und Arbeitsweise in den Umwandlungsanlagen*. Vff. beschreibt an Hand von Rohrleitungs- u. Betriebsplänen den Aufbau u. die Arbeitsweise von modernen „Umwandlungsanlagen“. Unter diesen versteht Vff. eine Crackanlage, die so konstruiert ist, daß die Optimalbedingungen für Zeit u. Temp. zum Cracken von Bzn. u. Gasöl erreicht werden u. jede Charge von straight-run Bzn. bis Gasöl unter Beibehaltung der eigenen Bedingungen jeder Charge in der Anlage ge crackt werden kann. In diesen Anlagen wird straight-run Bzn. u. Gasöl zu hochklopffestem Kraftstoff umgewandelt. Analysenvergleichsdaten im Original. (National Petroleum News **24**. Nr. 15. 43—48. 13/4. 1932.) K. O. MÜLLER.

A. von Skopnik, *Die Ziele für die Entwicklung des deutschen Kaltteers*. Da die als „Kaltteere“ bezeichneten Prodd. sich bisher nicht tatsächlich k. verarbeiten ließen, sondern vor der Verwendung erst erwärmt werden müssen, muß angestrebt werden, Kaltteere herzustellen, die einen geringen Prozentsatz eines leicht verdunstenden Verdünnungsmittels enthalten, sich bei jeder Außentemp. spritzen u. streichen lassen, ein gutes Eindringungsvermögen besitzen u. absolut flammensicher sind. Ein von der Firma SAGER & WOERNER, München, gelieferter Kaltteer wurde vom Vff. nach diesen Gesichtspunkten untersucht u. als durchaus entsprechend befunden. (Asphalt u. Teer **32**. 353—56. 27/4. 1932.) CONSOLATI.

Carl Dittler, *Kaltasphalt*. Vff. schildert die Herst. von Asphaltemulsionen u. ihre Verwendung im modernen Straßenbau. (Seifensieder-Ztg. **59**. 69—71. 3/2. 1932.) HO.

Hoepfner, *Der „Essener“ oder „Dammann-Asphalt“*. — *Sein Wesen und seine Bewährung*. Eingehende Besprechung des „Dammannasphalts“ u. der seine glänzende Bewährung herbeiführenden Faktoren. Analysendaten u. Tabelle im Original. (Asphalt u. Teer **32**. 325—32. 20/4. 1932.) CONSOLATI.

Ertl, *Eine Kaltteerversuchsstraße*. Das Verh. von 5 verschiedenen Kaltteeren auf einer 2100 m-Versuchsstrecke wird unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Faktoren besprochen. Umfangreiches Zahlenmaterial im Original. (Asphalt u. Teer **32**. 332—40. 20/4. 1932.) CONSOLATI.

W. L. Hill jr., *Fortschreitende Entwicklung von Asphaltemulsionen*. Vff. schildert die bekanntesten Emulsionstypen u. ihre Anwendung. (Contract Record Engin. Rev. **45**. 176—78. 1931.) HOSCH.

H. J. Prentice, *Bitumenemulsionen für Straßenbauzwecke. Überblick*. (Munic. Engin. Sanit. Rec. munic. Motor **89**. 475—76. 28/4. 1932.) HOSCH.

—, *Colastex. Ein neuer Asphalt-Latexstoff für Pflasterzwecke*. Die Vorzüge eines Asphalt-Latexgemisches mit 10% Asphaltemulsion u. 1% Latex werden dargelegt

u. seine Verwendungs geschildert. (India Rubber World 85. Nr. 6. 54—55. 1/3. 1932.)

HOSCH.

Arnold Hellmuth, *Eine neue Asphaltbetondecke für Kalleinbau*. Herstellungsweise einer Decke von großer Rauigkeit. (Asphalt u. Teer 32. 214—16. 9/3. 1932.)

HOSCH.

B. v. Lengerke, *Rauhmachen von Stampfasphalt mit IRGA-Teer*. Irga-Teer, Teerpräparat von hoher Klebefähigkeit ergibt zusammen mit Abspaltung sehr haltbare Rauhdecken auf Asphaltbelägen. (Asphalt u. Teer 32. 218—19. 9/3. 1932.)

HOSCH.

Fritz Schuster, *Nomogramme zur Untersuchung fester Brennstoffe*. Ermittlung der Gesamtfeuchtigkeit von Kohlen aus grober Feuchtigkeit u. hygroskop. W.; Umrechnung des Aschengeh. auf trockene u. feuchte Brennstoffe; Umrechnung der flüchtigen Bestandteile in feuchter u. trockener Kohle. (Brennstoff- u. Wärmewirtschaft 14. 48—50. März 1932. Berlin.)

SCHUSTER.

Harald Nielsen, *Backfähigkeit von Kohle. Ein neuer Apparat zu ihrer Bestimmung*. Verbesserung eines von SCHLÄPFER u. MÜLLER (C. 1932. I. 2118) beschriebenen App. (Gas Journ. 198. 82. 13/4. 1932.)

SCHUSTER.

J. G. de Voogd und H. A. J. Pieters, *Die Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen in Steinkohlen*. Bemerkungen VOOGDs zu der C. 1932. I. 2121 ref. Arbeit von PIETERS nebst dessen Erwiderung. (Het Gas 52. 144—45. 1/4. 1932.)

SCHUSTER.

A. Wolf, *Ein neuartiges Penetrometer*. Der aus dem ABRAHAMschen Konsistenzmesser entwickelte App. ermöglicht die Härtebest. bei Bitumina der verschiedensten Konsistenz. (Journ. scient. Instruments 9. 22—24. Jan. 1932.)

HOSCH.

—, *Bitumenprüfung*. Schilderung der für die Prüfung von Bitumen für Straßenzwecke üblichen Methoden. (Munic. Engin. Sanit. Rec. munic. Motor 89. 446 bis 449. 21/4. 1932.)

HOSCH.

Verein für Chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Hochdrucksynthesen*. An Stelle von CO u. H₂ verwendet man Gemische von CH₄ u. O₂-haltigen Gasen, die zur vollständigen Verbrennung des CH₄ nicht ausreichen. Z. B. wird ein Gemisch von CH₄ (100^o/_o), O₂ (5—6^o/_o) u. Wasserdampf über auf 500° erhitze Vanadin-, Chromsäure u. dgl. als Katalysator geleitet bei einem Druck von 500 at. Es resultiert ein Gemisch von CH₃OH, Aceton, Estern organ. Säuren usw. (Tschechosl. P. 31 875 vom 8/5. 1926, ausg. 10/4. 1930.)

SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Umwandlung von Methan in flüssige Kohlenwasserstoffe*. Man erhitzt das CH₄ auf Temp. von 800—1200° in Ggw. von Katalysatoren, die aus Cr oder Graphit bestehen oder damit überzogen sind u. die mittels elektr. Widerstandsheizung erhitzt sind. (E. P. 364 144 vom 22/9. 1930, ausg. 28/1. 1932.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch thermische Behandlung gesättigter Crack-, Natur- oder Druckhydrierungsabgase*, die mehrere verschiedene Arten von KW-stoffen enthalten, werden in Fraktionen zerlegt u. entsprechend ihrer Zus. der Wärmespaltung unterworfen. Man entspannt z. B. ein Druckhydrierungsabgas von 200 at auf 25 at u. zerlegt es durch partielle Verflüssigung in eine hauptsächlich aus CH₄ u. H₂ bestehende u. eine die höheren KW-stoffe wie Äthan, Propan, Butan u. ungesätt. KW-stoffe enthaltende Fraktion. Die Methanfraktion wird bei 1050° in Ggw. von Si unter Bldg. v. Bzl. gespalten. Die KW-stofffraktion wird in 3 Fraktionen weiterzerlegt, wobei eine Äthan-, eine Propan- u. eine Butanfraktion erhalten werden. Die erste wird bei 850—900°, die 2. bei 800—850° u. die 3. bei 700—800° bei gewöhnlichem Druck in Ggw. von Si in Olefine u. arom. KW-stoffe übergeführt. (E. P. 366 102 vom 20/8. 1930, ausg. 25/2. 1932.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur thermischen Behandlung organischer Substanzen*. Die Innenfläche von aus feuerbeständigem Material hergestellten Rohren wird ganz oder teilweise mit einer festhaftenden Schicht von Cr₂O₃ überzogen, worauf in der Hitze gasförmige KW-stoffe über den Katalysator geleitet werden. Z. B. wird ein mit einer 50^o/_oig. Chromsäurelsg. gefülltes Porzellanrohr bei höherer Temp. getrocknet. Nach 3maliger Wiederholung dieser Behandlung ist das Innere des Rohrs mit einer dichten, festhaftenden Schicht von Cr₂O₃ überzogen. Derartig oder auf ähnliche Weise behandelte Rohre können zu

mannigfachen therm. Umsetzungen gasförmiger KW-stoffe dienen. Eine Kohleabscheidung tritt hierbei nicht ein. — Beispiele werden gegeben für die Umwandlung von Methan in KW-stoffe der Bzl.-Reihe unter Freiwerden von H₂, für die Spaltung eines Paraffinöls in niedermolekulare Olefine, Methan u. Homologe desselben, CO u. H₂ u. für die Umwandlung von Äthylen in Bzl. u. höhere arom. KW-stoffe. (F. P. 717 412 vom 21/5. 1931, ausg. 8/1. 1932. D. Prior. 2/7. 1930.) EBEN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus den gasförmigen Homologen des Methans*. Man erhitzt die Gase auf Temp. von 500—950° in wenigstens 2 Stufen bei steigenden Temp. in der Weise, daß in jeder Stufe nur ein Teil der KW-stoffe zur Rk. gelangt u. die jeweils gebildeten fl. Prodd. abgetrennt werden. Man leitet z. B. ein aus *Butylen, Butan, Propylen, Propan, Äthylen* u. *Athan* bestehendes Gasgemisch durch 3 hintereinander geschaltete, mit Si-Stücken gefüllte Rohre, die auf 800, 850 u. 900° erhitzt sind u. zwischen denen jedesmal mit *akt. Kohle* gefüllte Abscheider angeordnet sind. Man erhält ein fl. Prod., das 60% bis 100% sd. Anteile, besonders *Bzl.*, enthält. (E. P. 361 944 vom 25/7. 1930, ausg. 24/12. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur oxydativen Spaltung von nichtaromatischen schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen* mittels HNO₃, dad. gek., daß das Ausgangsmaterial mit verd. HNO₃ einer Konz. zwischen 35 u. 65% bei Temp. unterhalb 100° behandelt wird. Zweckmäßig werden N₂O₅-haltige Gase während der Oxydation eingeblasen u. wird bei kontinuierlichem Betrieb die gewünschte Säurekonz. durch Zuführung konz. Säure oder von höhere Stickoxyde enthaltenden Gasen oder von O₂ aufrecht erhalten. Zweckmäßig wird auch die erschöpfte HNO₃ regeneriert u. wieder zur Oxydation verwandt. Beispiele werden gegeben für verschiedene Paraffinwaxe u. ein aus der Druckhydrierung der Kohle stammendes Paraffin. (F. P. 715 327 vom 15/4. 1931, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 25/4. 1930.) EBEN.

Union Chimique Belge, Soc. Anon., Brüssel, *Gewinnung von Ammoniumsulfat aus den Gasen*. Bei der Herst. von (NH₄)₂SO₄ mittels CaSO₄ aus der ammoniakal., zur Gasreinigung verwendeten Lsg. wird die Abscheidung des (NH₄)₂SO₄ in einer Vorr. vorgenommen, die von der der Gasreinigung dienenden Vorr. abgetrennt ist. Nach Abscheidung des (NH₄)₂SO₄ wird die ammoniakal. Lsg. von NH₃ beinahe befreit u. das NH₃ zur Abscheidung weiterer (NH₄)₂SO₄-Mengen verwendet. (Poln. P. 12 582 vom 6/2. 1929, ausg. 25/11. 1930. Belg. Prior. 20/3. 1928.) SCHÖNFELD.

Koppers Co., Delaware, übert. von: **David L. Jacobson**, Pittsburgh, *Entfernen saurer Bestandteile aus Gasen*. Das Gas wird mit einer NH₃ u. As enthaltenden Lsg. gewaschen, welche bzgl. des NH₃ keinen wesentlichen Dampfdruck aufweist. (A. P. 1 852 014 vom 23/2. 1929, ausg. 5/4. 1932.) DREWS.

Kohlenveredlung und Schwelwerke A.-G., Berlin, *Ausnutzung des bei der Reinigung von Gasen mittels Druckgasauswaschung anfallenden im Waschwasser gelösten schwefelwasserstoffhaltigen Gases*, gemäß D. R. P. 543 945, 1. dad. gek., daß nur ein Teil des von H₂S zu befreienden Rohgases der Druckwaschung unterworfen, das bei der Auswaschung erhaltene Restgas verbrannt u. sodann die SO₂-reichen Verbrennungsgase mit dem anderen Teil des Rohgases unter Abscheidung von S in Rk. gebracht werden. — 2. dad. gek., daß die Menge des auszuwaschenden Gases so groß gewählt wird, daß das durch Verbrennen des Restgases gebildete SO₂ ausreicht, um das in dem anderen Teil des Gases enthaltene H₂S möglichst restlos zu S zu oxydieren. — 3. dad. gek., daß die bei der Verbrennung des Restgases erhaltenen Verbrennungsgase durch Waschen von SO₂ befreit u. das SO₂-haltige Waschwasser mit dem H₂S-haltigen Gas zur Rk. gebracht wird. (D. R. P. 545 093 Kl. 12i vom 9/10. 1928, ausg. 16/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 543 945; C. 1932. I. 2797.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Hubmann**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zum Carburieren von unter Druck stehenden Gasen*, dad. gek., daß ein Teil dieser Gase mittels Sauerstoffs oder sauerstoffangereicherter Luft unter Druck verbrannt u. das Carburierungsmittel dem so erhitzten Gas beigemischt wird, worauf das so entstandene Reichgas mit der Restmenge des zu carburierenden Gases vereinigt wird. — Das erzeugte Reichgas u. das Carburierungsmittel sollen von Schwefelverb., das Gas auch von W.-Dampf u. Kohlensäure befreit werden, ehe es mit der Restmenge des zu carburierenden Gases vereinigt wird. (D. R. P. 548 473 Kl. 26c vom 2/5. 1931, ausg. 13/4. 1932.) DERSIN.

Tretolite Co., übert. von: **Melvin de Groote** und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, V. St. A., *Zerstörung von Petroleumöl-Wasseremulsionen*, vom Typus der W.-in-

Öl-Emulsion. Man versetzt mit einem Entemulgierungsmittel, das aus mehrkernigen aromatisierten Sulfonsäuren, die wenigstens einen Alkoholrest mit < 3 C-Atomen enthalten, oder deren Salzen besteht, das der allgemeinen Formel XRSO_3Z entspricht, wobei X einen mehrkernigen KW-stoffrest, R einen Alkoholrest mit < 3 C-Atomen, SO_3 die Sulfogruppe u. Z ein H-Atom oder Metall darstellt. (A. P. 1 842 934 vom 21/1. 1929, ausg. 26/1. 1932.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Harry P. Benner**, V. St. A., *Mineralölspaltung*. Bei der aus Crackschlange, Expansionskammer, Dephlegmator u. Kühler bestehenden Anlage ist zwischen Expansionskammer u. Dephlegmator eine Kammer eingeschaltet, in der sich ein aus einem Rohrsystem bestehender Wärmeaustauscher befindet, in den die aus der Expansionskammer kommenden Dämpfe eintreten, während von oben die Rückflußkondensate darüber herunterrieseln. Die Öldämpfe werden nach Durchgang durch den Wärmeaustauscher gekühlt u. unter Druckentspannung von oben in den Dephlegmator als Kühlmittel eingeführt u. dann aus der Wärmeaustauschkammer entweder in die Expansionskammer oder in die Rohlleitung mittels einer Pumpe eingedrückt. (A. P. 1 839 010 vom 17/9. 1923, ausg. 29/12. 1931.)

DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Louis Link**, V. St. A., *Mineralölspaltung*. Das zu spaltende Öl wird in einer Rohrschlinge auf Spalttemp. erhitzt u. tritt dann in eine Spaltblase, aus der die Dämpfe in Kondensatoren gehen, in denen eine fraktionierte Kondensation erfolgt. Die Kondensate werden in Sammelbehälter geleitet, u. die hochsd. Fraktionen erneut der Spaltung zugeführt. (Can. P. 288 310 vom 28/5. 1924, ausg. 26/3. 1929.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, *Crackung von mit Wasser emulgierten Petroleumölen*. Bei der aus Crackschlange, Verdampfungskammer u. Dephlegmator bestehenden Anlage wird das Gemisch von W.-Dampf u. Öldampf, das aus dem Dephlegmator austritt, zunächst bei einer, über dem Kp. des W. bei dem betreffenden Überdruck liegenden Temp. gekühlt, worauf der dampfförmig verbliebene KW-stoffanteil u. der W.-Dampf in einem 2. Kühler kondensiert wird. Der Dephlegmatorrücklauf wird bei einer über dem Kp. des W. liegenden Temp. gekühlt u. erneut der Crackschlange zugeführt. (A. P. 1 839 090 vom 1/9. 1930, ausg. 29/12. 1931.)

DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Warren K. Lewis** und **Nathaniel E. Loomis**, V. St. A., *Mineralöldestillation*. Das hochsd. Öl wird im Vakuum mit direkter Beheizung bei einer nicht zur Spaltung führenden Temp. dest., wobei die Dämpfe durch eine weite, gegen Wärmeverluste geschützte Leitung — so daß kein Rückflußkondensat entsteht — zur Kondensation geführt werden. (Can. P. 288 311 vom 9/6. 1924, ausg. 26/3. 1929.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von hochviscosen Ölen*. Man kondensiert fl. ungesätt. KW-stoffe, die durch Crackung von Paraffin-KW-stoffen erhalten wurden, zusammen mit fl. gesättigten KW-stoffen, z. B. Druckhydrierungsprod. von Kohlenwasserstoffölen, in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie AlCl_3 . Man kondensiert z. B. ein Crackdestillat mit der Jodzahl 215 unter Zusatz eines von 225—325° sd. Braunkohlenteerhydrierungsöles mit AlCl_3 u. erwärmt dabei auf 105°. Man zers. das AlCl_3 mit W. u. fraktioniert das Öl, das hochviscose Fraktionen enthält. (E. P. 358 495 vom 29/5. 1930, ausg. 5/11. 1931.)

DERSIN.

Crane Packing Co., übert. von: **Charles P. Teeple**, Chicago, Illinois, *Schmiermittel u. dgl.*, bestehend aus geblasenem Ricinusöl, Glycerin u. gegebenenfalls Graphit u./oder Wachs, insbesondere Carnaubawachs. (A. P. 1 854 237 vom 29/10. 1930, ausg. 19/4. 1932.)

RICHTER.

Horace Campbell Hall, Littleover, *Herstellung von Schmiermittelkompositionen*. Schmieröle, insbesondere Mineralschmieröle, werden mit Steinkohlenteerderiv., wie Anilin, Xylol, Xylidin u. Toluidin, in einer Menge von 1—3% u. gegebenenfalls Ricinusöl versetzt. (E. P. 358 795 vom 10/9. 1930, ausg. 7/4. 1932.)

RICHTER.

Lewis J. Ireland, Fort Worth, Texas, *Regenerierung gebrauchter Schmieröle*. Die Öle werden mit gesäuertem Ton vermischt u. auf eine Temp. erhitzt, bei der die nichtschmierenden Bestandteile abdest., ohne daß die Schmieröle gecrackt werden, u. darauf unter Druck w. filtriert. Die Arbeitsweise ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (A. P. 1 851 432 vom 25/8. 1930, ausg. 29/3. 1932.)

RICHTER.

S. W. Parr, The analysis of fuel, gas, water and lubricants. 4th ed. New York: Mc Graw-Hill 1932. (371 S.) 12°. \$ 3.—

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

M. J. Riemersma, *Über die Lagerung von Nitrocellulose*. Vf. vertritt die Ansicht, daß richtig hergestellte u. stabilisierte Kollodiumwolle im Gegensatz zu hochnitrierter Nitrocellulose niemals sprengfähig ist. Die behördlicherseits für Versand u. Lagerung von Kollodiumwolle erlassenen Vorschriften werden als unnötig schwer bezeichnet. (Chem.-Ztg. 56. 233—34. 23/3. 1932. Dortrecht, Holland.) F. BECKER.

Desmaroux, *Messung der Affinität von Nitrocellulosen für Nitroglykol*. Die Unters. werden nach der gleichen Methode vorgenommen, wie dies C. 1931. II. 2819 angedeutet ist. Anzeichen für die Entstehung von Verb. zwischen Nitrocellulose u. Nitroglykol wurden nicht beobachtet. Bei der vergleichweisen Herst. von Pulvern mit Nitroglycerin u. Nitroglykol zeigte sich, daß letzteres schwerer gelatiniert. Bei der Lagerung bei erhöhter Temp. sind, entsprechend der größeren Flüchtigkeit des Nitroglykols, die Gewichtsverluste bei Nitroglykolpulvern größer als bei Nitroglycerinpulvern. (Memorial Poudres 24. 211—22. 1930/31. Paris.) F. BECKER.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Act.-Ges., Chemische Fabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung lösemittelfreier, rauchschwacher Pulver*, dad. gek., daß der Nitrocellulose Nitrate der äther- u. esterartigen Kondensationsprodd. des Glykols, z. B. des Dioxäthyläthers, zugesetzt werden. Zweckmäßig werden zur Herst. von Pulvern größerer Brisanz niedriger nitrierte Polyglykole, z. B. das Dinitrat des Triglykols, verwendet. Für ein Blättchenpulver für *Infanteriemunition* werden 55,3 Teile Nitrocellulose mit 12,5% N₂, 44 Teile Diglykoldinitrat u. 0,7 Teile Centralit I nach dem Verf. von LUDHOLM & SAYERS unter W. zusammengesetzt. Die abgeschleuderte Rohmasse wird auf 60—70° w. Walzen mehrfach gewalzt, bis eine gute Durchgelatinierung eingetreten ist. Die Pulvermasse wird dann ebenfalls auf einer Walze zu Platten von 0,27 mm Stärke ausgezogen, aus welchen Blättchen von 1,5 mm Seitenlänge geschnitten werden. Dieses Blättchenpulver wird dann zweckmäßig noch einer bekannten Oberflächenbehandlung unterworfen u. ist nach einer geringen Nach-trocknung beschußfertig. Ein weiteres Beispiel erläutert die Herst. eines Röhrenpulvers für leichte *Artilleriemunition*. (D. R. P. 548 427 Kl. 78 c vom 10/1. 1931, ausg. 19/4. 1932.) EBEN.

Soc. Nobel Française, Soc. Française des Explosifs und Soc. An. d'Explosifs et Produits Chimiques, *Herstellung eines Sicherheitssprengstoffes*. Es wird eine gegenüber den gewöhnlichen schlagwettersicheren Dynamiten größere Sicherheit bietende Sprengmischung vorgeschlagen, die sich durch einen Geh. an NaCl u. durch einen geringen Cellulosegeh. auszeichnet. — Z. B. besteht die Mischung aus 16 Teilen Nitroglycerin, 4 Teilen Nitroglykol, 0,5 Teilen Schießwolle, 55,5 Teilen NH₄NO₃, 21,5 Teilen NaCl u. 2,5 Teilen Cellulose. (F. P. 717 177 vom 16/5. 1931, ausg. 5/1. 1932.) EBEN.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Act.-Ges. Chemische Fabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung lagerbeständiger gepreßter Sprengladungen durch Imprägnierung der in Pappbüchsen eingesetzten Sprengkörper mit geschmolzenem Paraffin usw.*, dad. gek., daß zwecks Festhaltung der Sprengladung in der Papphülse während des Eintauchens in die Imprägniermasse zunächst ein Vakuum aufrecht-erhalten wird, das nach einiger Zeit wieder aufgehoben wird. Zweckmäßig werden zur Aufnahme der Preßkörper nicht imprägnierte Pappbüchsen verwendet. — Das Paraffin dringt in alle Hohlräume der Sprengladung ein, so daß ein dauernd fester Sitz der Sprengkörper in den Papphülsen gewährleistet wird. (D. R. P. 547 412 Kl. 78c vom 17/6. 1931, ausg. 1/4. 1932.) EBEN.

Dynamit Act.-Ges. vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg und Köln, übert. von: **Kurt H. Meyer, Mannheim**, *Herstellung von Gelatinedynamit und rauchlosem Pulver*. Eine Lsg. eines Nitrats eines festen, mehrwertigen Alkohols, z. B. nitrierten Sorbits in Nitroglycerin oder Nitroglykol wird mit Schießbaumwolle zusammen gelatiniert. (Can. P. 291 192 vom 9/11. 1927, ausg. 9/7. 1929.) EBEN.

Lignoza Sp. A. K., Kattowitz, *Isolieren von Zünd- und Sprengkörpern*. Die Sprengkörper u. dgl. werden in eine Lsg. von Cellon, Celluloid, Cellit oder dgl. eingetaucht u. dann getrocknet. (Poln. P. 13 023 vom 17/9. 1929, ausg. 12/3. 1931.) SCHÖNF.

Josef Meißner, Burbach, Kr. Siegen, *Sprengkapsel* mit Primär- u. Sekundärladung, dad. gek., daß die ganze Ladung in mehrere aus Primär- u. Sekundärladung bestehende Einzelladungen unterteilt ist. — Beim Beschuß einer 5 mm-Bleiplatte mit einer alten Ladung aus 0,85 g Trinitrotoluol, 0,2 g Bleiazid bleibt der untere Teil der Sprengkapsel von 5 mm Höhe mit dem geladenen Trinitrotoluol auf der Bleiplatte stehen. Es war also nur ein Teil des Trinitrotoluols zur Detonation gebracht worden. Beim Beschuß einer 5 mm-Bleiplatte mit einer neuen Ladung aus 0,45 g Trinitrotoluol, 0,10 g Bleiazid, 0,40 g Trinitrotoluol, 0,10 g Bleiazid wurde dieselbe glatt durchschlagen, ein Zeichen, daß die Sprengkapsel vollständig mit hoher Brisanz detoniert wurde. Dazu noch weitere Beispiele. (D. R. P. 545 235 Kl. 78 e vom 4/1. 1931, ausg. 25/2. 1932.) EBEN.

Wilhelm Eschbach und **Walter Friederich**, Troisdorf, Rhld., *Herstellung von Sprengkapseln*. Es werden Kapseln einer Legierung aus 90—95% Cu u. 5—10% Al mit Bleiazid oder einem Gemisch desselben mit Knallquecksilber oder mit letzterem allein geladen. Das Al kann teilweise durch Mg, das Cu teilweise durch Zn ersetzt werden. (E. P. 363 671 vom 17/6. 1930, ausg. 21/1. 1932. D. Prior. 3/10. 1929.) EBEN.

Edmund von Herz, Köln-Dellbrück, *Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen für Sprengkapseln und Zündhütchen* beliebiger Art, gek. durch die Verwendung der Salze u. Ester des Nitroterazoles für sich allein oder in Verb. u. Mischung mit anderen Initialsprengstoffen, O₂-Trägern u. den üblichen Zündsatzkomponenten. — Für techn. Anwendung als *Initialsprengstoffe* kommen in erster Linie das Ag-, Hg- u. bas. Pb-Salz in Betracht. Gegenüber Bleiazid besitzen die Nitroterazolsalze den Vorzug einer guten Zündung u. Beständigkeit gegen CO₂. Auch die Ester des Nitroterazols besitzen gute Initiierfähigkeit, wenn auch nicht in dem Ausmaße der Salze. (D. R. P. 547 685 Kl. 78 e vom 16/7. 1931, ausg. 24/3. 1932.) EBEN.

Winchester Repeating Arms Co., Maryland, übert. von: **Joseph D. Mc Nutt**, New Haven, Connecticut, V. St. A., *Zündmischung*. Eine Zündmischung besteht aus 20—40% Pb-Peroxyd, 5—10% BaCrO₄, 25—40% Knallquecksilber, 3—15% Tetranitroanilin u. 15—25% Glaspulver. Das Pb-Peroxyd kann durch BaO₂ oder Ba(NO₃)₂, das BaCrO₄ durch die entsprechenden Chromate des Hg u. Pb, das Tetranitroanilin durch Trinitroresorcin ersetzt werden. (A. P. 1 842 556 vom 5/10. 1927, ausg. 26/1. 1932.) EBEN.

Johannes Fritzsche, Wiener Neustadt, *Herstellung von Lunte, Zündkapseln und anderen Schießpulver oder Explosivstoffe enthaltenden Gegenständen*. Die mit Explosivstoffen zu füllenden Gegenstände werden mit einer Schicht aus vulkanisiertem Kautschuk oder einem Überzug aus polymerisiertem Öl o. dgl. überzogen. (Tschechosl. P. 29 562 vom 4/2. 1926, ausg. 10/8. 1929.) SCHÖNFELD.

George C. Hale, Denver, New Jersey, V. St. A., *Verzögerungsmittel für Zünder*. Es wird eine Mischung zur Verzögerung der Detonation von Zündern hergestellt, die auch in luftverdünntem Raume gleichmäßig verbrennt u. durch deren Verwendung die Genauigkeit der Einstellung eines Brennzüunders sehr erhöht wird. — Z. B. wird eine Mischung aus 84,4% Pb₃O₄, 14,8% Si u. 0,8% Glycerin als Bindemittel hergestellt. Das Pb₃O₄ kann durch Metallperoxyde, das Si durch Mg, Calciumsilicid oder Ferrosilicium u. das Glycerin durch Schellack oder Harz ersetzt werden. (A. P. 1 805 214 vom 3/1. 1925, ausg. 12/5. 1931.) EBEN.

Peters Cartridge Co., Cincinnati, übert. von: **Harley T. Peck**, Lebanon, Ohio, V. St. A., *Herstellung von wasserfesten Patronenhülsen*. Man überzieht die geglätteten Hülsen mit trocknendem Öl, z. B. Perillaöl, das 0,2—0,5% Siccative enthält, streicht darüber eine Leimfarbe, über diese noch eine Schicht Öl u. trocknet in einem v. Luftstrom. Dann füllt man den Sprengstoff ein, schließt die Hülse mit einem Pfropfen, börtelt den Rand um u. überzieht nunmehr den Hülsenkopf mit Öl. Gegebenenfalls kann über der Ölschicht auch noch ein Paraffinüberzug angebracht werden. (A. P. 1 832 238 vom 26/1. 1929, ausg. 17/11. 1931.) ENGEROFF.

William F. Gehrig, Berkeley Heights, New Jersey, V. St. A., *Herstellung eines explosiven Feuerwerkssatzes*. Der giftige weiße P in Feuerwerkssätzen kann vorteilhaft durch P₂S₃ in gekörnter Form ersetzt werden. — Z. B. wird eine Mischung aus 3 bis 5 Teilen K₂Cr₂O₇, 1/2—1 Teil Gummi arabicum, 30—35 Teilen KClO₃, 30—35 Teilen MgO, 10—12 Teilen P₂S₃, 3—5 Teilen Sand u. 5—8 Teilen Pfeifenton mit W. zu einer dicken Paste angefeigt. Die M. wird dann in die gewünschte Form gebracht u. getrocknet. (A. P. 1 805 945 vom 5/3. 1928, ausg. 19/5. 1931.) EBEN.

André Blanc, Salaise-sur-Sanne, Frankreich, *Knallspielzeug* unter Verwendung harter, kugelförmiger Körper u. von Detonationsstoffen, wie KClO_3 , einerseits u. rotem P andererseits, dad. gek., daß ein einziger solcher harter Körper mit einem Gemisch von KClO_3 u. P_4S_3 oder auch rotem P, Binde- u. Füllmitteln überzogen ist. — Z. B. wird eine Kugel aus Stein mit einer Überzugsmasse aus 30 g P_4S_3 , 115 g Gummi arabicum, 20 g MgCO_3 , 5 g CaCO_3 , 80 g KClO_3 , 40 g rotem Ocker versehen. (D. R. P. 547 503 Kl. 78d vom 26/4. 1931, ausg. 6/4. 1932. F. Prior. 7/11. 1930.) EBEN.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

M. Reisman, *Die Behaarung der Großviehhäute*. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1930. 244—46.) KEIG.

—, *Lederfabriken der U. S. A. Das Pickeln der Schafsbälgen und deren weitere Verarbeitung*. Die Einrichtungen u. die Arbeitsmethoden einer Anzahl Fabriken für die Herst. von Schafsbälgen werden ausführlich beschrieben. Ferner wird die Herst. von chromgaren Handschuh-Chevretten, sowie Sämschleder angeführt. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 320—23.) KEIGUELOUKIS.

A. Küntzel, *Wirkungsweise verschieden zusammengesetzter Pickel*. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 297 bis 302. 388—92. — C. 1930. II. 1644. 1931. I. 2963.) KEIGUELOUKIS.

N. Tschernow, *Über die Gerbung mit Hilfe von Nephelin*. Mit Nephelin (Abfallprod. bei der Gewinnung von Apatit) allein gegerbtes Leder quillt im W. auf. Die Verss. zeigten, daß Nephelin bei der Vorbereitung des Bälgenmaterials für die Eisengerbung, für die kombinierte Eisen-Sulfitecellulose-, Chrom-Sulfitecellulose- u. Chrom-Eisengerbung, sowie für die Sulfitecellulosegerbung angewendet werden kann. Vf. ist der Ansicht, daß Nephelin in der Lederindustrie eine außerordentliche Rolle spielen wird. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 317.) KEIGUELOUKIS.

W. Slepow, *Chromgerbung von Schafpelzwerken*. Ausführliche Beschreibung der Herst.-Prozesse mit Angaben der Analyse vom fertigen Prod. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 377 bis 378.) KEIGUELOUKIS.

B. Chatzet, *Kombinierte (Chromvegetabilische) Methode der Verarbeitung von Roßhäuten für die Herstellung der Berufsbekleidung*. Ausführliche Beschreibung des Herst.-Prozesses von der Rohhaut bis zum Fertigprod. Analysen der angewandten Lsgg. sowie des fertigen Leders. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 384—85. Aug./Sept.) KEIGUELOUKIS.

R. Goldberg, *Die Verarbeitung der Häute von Steppeneidechsen „Sem-Sem“*. Die in Mittelasien sehr verbreitete Eidechse „Sem-Sem“ ist dem afrikan. Waran sehr ähnlich. Vf. beschreibt ausführlich die von ihm ausprobierten Gerbverff., welche gute Ergebnisse liefern. Demnach können die Eidechsenhäute gepickelt, mit Thio-sulfat (Schwefelgerbung) vorgegerbt u. weißgar oder lohgar fertig gegerbt werden. Ausführliche Rezeptur im Original. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 454. Okt.) KEIGUELOUKIS.

A. Kasakow, *Kurze Beschreibung einer Fabrik in Frankreich für die Verarbeitung von Reptilien*. Beschreibung der Herst.-Prozesse für die Verarbeitung von Schlangen-, Eidechsen- u. Krokodillleder. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 345.) KEIGUELOUKIS.

Rudolf Ditmar, *Die Wasserundurchlässigkeit von Leder und Kunstleder in der Patentliteratur*. (Caoutchouc et Guttapercha 29. 15914—15. 15/3. 1932.) ALBU.

Dysskin, **Leschtschinski** und **Ryshenko**, *Rhododendron als Gerbmateriale*. Rhododendron ponticum L. enthält bei ca. 10% W.-Geh. ca. 10,4% Gerbstoffe u. 17,7% Nichtgerbstoffe u. gehört zu den Catechingerbstoffen. Die im Betrieb ausgeführten Auslaugverss. zur Herst. vom Gerbextrakt werden unter Anführung von Analysen u. aller Einzelheiten beschrieben. Rhododendron verträgt beim Auslaugen Temp. bis zu 100°. Der für die Gerbverss. angewandte Extrakt wurde mit 2% Sulfid u. 1% Bisulfid sulfitiert. Die Analysen des Extraktes vor u. nach der Sulfidierung werden angegeben. Die Ausführung der Gerbverss. mit Rhododendronextrakt wird ausführlich beschrieben. Das faßgegerbte Fahlleder war von guter Qualität. Vf. kommen zu der Schlußfolgerung, daß Rhododendron einen für die Gerbung gut geeigneten



Gerbextrakt liefert, welcher als Alleingerbstoff verwendet werden kann u. Leder von guter Qualität liefert. Wegen hohen Zuckergeh. tritt in dem Extrakt sehr schnell die Gärung auf. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 339—41. Rostow a. D., Laboratorium d. 5. staatl. Lederfabrik.)

KEIGUELOUKIS.

D. Deribass und G. Schiller, *Über die Anwendung vom Furfurol zur Gewinnung synthetischer Gerbstoffe*. Vff. haben Verss. zur Herst. synthet. Gerbstoffe unter Anwendung von Furfurol als Kondensationsmittel angestellt. Die Herst. synthet. Gerbstoffe wird beschrieben. Die Ergebnisse der ausgeführten Verss. (Tabellen) lassen sich dahin zusammenfassen: 1. Die Optimalbedingungen zur Gewinnung relativ reiner α - u. β -Naphthalinsulfosäuren wurden in allen Einzelheiten ausgearbeitet. 2. Eine Kondensation mit Furfurol tritt nur bei der α -Naphthalinsulfosäure ein, was durch leichteren Zerfall der α -Naphthalinsulfosäure im Vergleich zur β -Säure erklärt wird. 3. Die Methode zur quantitativen Best. freier bzw. gebundener Schwefelsäure in den Sulfonierungsprodd. des Naphthalins u. des Phenols wurde studiert. 4. Werden Naphthalin bzw. Phenol erst sulfoniert u. dann mit Furfurol kondensiert, so entstehen im W. unl. Kondensationsprodd. 5. Wird Phenol erst mit dem Furfurol kondensiert u. die Entstehungsprodd. sulfoniert, so bildet sich ein in W. l. Prod., welches die charakterist. Eigg. der Gerbstoffe besitzt u. bei der Gerbung ein vollkommen durchgebräutes u. elast. Leder liefert. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 347—51. Odessaer Filiale d. wissenschaftl. Forschungsinstitutes für Lederindustrie.)

KEIGUELOUKIS.

A. Schach und S. Jedorow, *Die Imprägnierung harter Lederwaren*. Vff. beschäftigten sich in zahlreichen Laboratoriums- u. Betriebsverss. mit der Imprägnierung von lohlgaren Hälsen, Kernstücken u. Schweinsleder. Die Rezeptur von ca. 40 angewandten Imprägnierungsgemischen wird angegeben. W.-Aufnahme, W.-Durchlässigkeit, Zerreißfestigkeit u. Dehnung sowie die Gewichtszunahme des imprägnierten (eingebraunten) Leders werden angeführt. Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: Talg kann durch Naphthensäureseifen, Paraffin durch den billigeren Ozokerit ersetzt werden. Durch die Imprägnierung werden die Hälse nach gewöhnlicher Zurichtung (Bleiche u. Walzen) nicht härter oder standhafter, ihre W.-Beständigkeit wird jedoch erhöht. Sie können für Treibriemen 2. Ordnung sowie als Sohlleder verwendet werden. Mit Paraffin u. Seife imprägniertes Schweinsleder hat (nach 24 Stdn.) eine W.-Aufnahme von 13%. Es sollen Tragverss. mit Schweinsledersohlen ausgeführt werden. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 393—96. Moskau, Zentrallab. d. Trustes „Moskkoj“.)

KEIGUELOUKIS.

A. Schach, *Buntfärberei*. Vorbereitungsprozesse u. Gerbung von Chromleder werden bzgl. ihres Einflusses auf die Färbung des Leders besprochen. Von großer Bedeutung für die Färbung von farbigem Leder ist die Basizität der Chromsalze auf den Lederfasern. Wenn sie über 60—63% liegt, ist sie durch Spülung in schwachsauren Lsgg. zu erniedrigen. Der Einfluß der Temp., Konz. u. Zeit auf die Färbung, ihre prakt. Ausführung im Faß mit bas. u. sauren Farbstoffen sowie besonders die Erzielung heller Farbtöne werden beschrieben. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1930. 247—51.)

KEIGUELOUKIS.

R. Tatarskaja, *Herstellung von Hautpulver in U. d. S. S. R.* Ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Hautpulver in U. d. S. S. R. Jeweils werden 300 bis 400 kg Blößenmaterial verarbeitet, welche 50—70 kg Hautpulver liefern. Es wird unchromiertes (weißes) u. chromiertes Hautpulver hergestellt. Bei der Herst. von chromiertem Hautpulver wird nicht die ganze Haut, sondern das zerkleinerte Kollagen chromiert, wodurch eine gleichmäßigere Chromierung erzielt wird. Eine Anzahl Vergleichsverss. des russ. Hautpulvers mit dem engl. beweisen die ebenbürtige Qualität. Gut entkalktes Hautpulver (0,2% Asche) quillt im Vergleich mit schlechter entkalktem sehr stark auf. Durch die Behandlung mit Formalin kann dieser Nachteil zum Teil herabgesetzt werden. Vf. ist der Ansicht, daß es für die Gerbstoffanalyse zweckmäßiger ist, das fertig chromierte Hautpulver anzuwenden. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 380—83. Leningrad, Vers.-Fabrik d. staatl. Inst. f. angew. Chemie.)

KEIGUELOUKIS.

H. Owrutski, *Versuch zur Bestimmung der Klebrigkeit von Gerbstofflösungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. I. 3642 referierten Arbeit. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 352.) KEI.

Karl H. Göller, Worms, *Verfahren zum Beizen von Häuten und Fellen*. Man verwendet zum Beizen von geäscherten Häuten u. Fellen autolyalisierte Hautabfälle, welche aus dem Abfall tier. Häute gewonnen werden, wenn man diese ca. 2—3 Tage der Autolyse überläßt, dann die Bakterienbildg. durch Zusatz von Konservierungsmitteln unterbricht, die Bakterien von ihren Fermenten trennt u. mit Sägemehl gegebenenfalls unter Zusatz von NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vermischt. (A. P. 1 851 763 vom 18/12. 1928, ausg. 29/3. 1932.) SEIZ.

Oswald Rügner, Deutschland, *Verfahren zur Erzielung einer künstlichen Narbung*. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Narbenbildes (Chevreau- oder Schafnarben) werden die Häute vor dem Einpressen des Narbens gebleicht. Z. B. werden gewechte u. gebeizte Fischhäute mit 1% 0,25%ig. H_2SO_4 u. 7% NaCl gepickelt, dann wird das Narbenmuster eingepreßt, u. die Häute mit einer CaOCl -Lsg. (1: 1) gebleicht, dann in bekannter Weise gegerbt, gefärbt u. fertig zugerichtet. Als Bleichmittel können auch H_2O_2 , Na_2O_2 , NaHSO_3 u. KMnO_4 verwendet werden. (F. P. 720 143 vom 18/7. 1931, ausg. 16/2. 1932. D. Prior. 19/7. 1930.) SEIZ.

Richard Hodgson and Sons Lmtd. und Norman L. Holmes, Flemingate, England, *Verfahren und Vorrichtung zur Gerbstoffextraktion*. Die zerkleinerten Gerbstoffe werden in einem mit einer beweglichen Scheibe versehenem Zylinder nach dem Gegenstromprinzip extrahiert. (E. P. 364 174 vom 4/10. 1930, ausg. 28/1. 1932.) SEIZ.

Eric T. Hessle, Lemont, und **Edgar H. Woelfel**, Morris, V. St. A., *Herstellung von Gerbstoffen*. Mineralöle, die 50% ungesätt. KW-stoffe enthalten, werden von niedrig sd. Bestandteilen u. von Asphalt befreit. 4 Teile des so erhaltenen Öles werden langsam bei 0° in 3 Teile Oleum von 15 bis 30% SO_3 -Geh. eingetragen. Man verd. die abgetrennte untere Schicht mit W. bis auf 30° B \acute{e} , zieht die sich ausscheidende H_2SO_4 ab u. neutralisiert die zurückbleibende schwarze, gummiartige M. Aus dieser entfernt man durch W.-Dampfdest. die riechenden Bestandteile u. stellt durch Verdünnen mit W. eine kolloidale Lsg. her, die zum Gerben verwendet wird. (A. P. 1 830 320 vom 31/5. 1928, ausg. 3/11. 1931.) NOUVEL.

Webster E. Byron Baker, York Haven, V. St. A., *Herstellung von Natriumligninsulfonat*. Sulfocelluloseablage wird mit Erdalkalihydroxyd neutralisiert. Dann wird mit Alkalicarbonat umgesetzt. Die vom ausgefallenen Erdalkalicarbonat abfiltrierte Lsg. wird bis auf einen Geh. von 50% Trockensubstanz eingedampft u. zum Gebrauch als Gerbmittel mit Essigsäure angesäuert. (A. P. 1 847 709 vom 7/4. 1923, ausg. 1/3. 1932.) NOUVEL.

A. L. Eidlin, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Lederpulver*. Gegerbte oder ungegerbte Lederabfälle werden vor der Zerkleinerung mit 0,5% eines Natur- oder Kunstharzes, das in einem Lösungsm. gel. sein kann, behandelt. Die Behandlung kann auch während der Zerkleinerung erfolgen. (Russ. P. 21 644 vom 22/11. 1929, ausg. 31/7. 1931.) RICHTER.

XXIV. Photographie.

Georg Schwarz und Franz Urbach, *Die Photochemie der Alkalihalogenide und der photographische Elementarprozeß*. Vff. behandeln die Analogie zwischen dem lichtelektr. Verh. der Alkalihalogenide u. der Ag-Salze, indem sie statt der Verfärbung (vgl. HILSCH u. POHL, C. 1931. II. 2409) die Luminescenz betrachten, die bei kurzwelliger Bestrahlung in den Alkalihalogeniden auftritt. Wenn man einen Steinsalzkrystall etwa mit Ra-Strahlung bestrahlt u. ihn dann erhitzt, so tritt mit allmählich steigender Temp. ein Leuchten auf, dessen Intensität in Abhängigkeit von der Zeit definierte Maxima u. Minima aufweist. Die durch Bestrahlung hervorgerufene Veränderung des Krystalls, welche sich beim Erhitzen durch Aufleuchten bemerkbar macht, sehen Vff. als „latentes Bild“ an. Vff. untersuchen die Veränderung dieses „latenten Bildes“ durch Einlegen verschieden langer Pausen zwischen Bestrahlung u. Erhitzung, durch Pressen des untersuchten Salzes sowie durch Sekundärbelichtungen. In den beobachteten Erscheinungen sehen Vff. Analogien zur Solarisation, zum HERSCHEL-Effekt sowie zu anderen photograph. Erscheinungen. In einer Nachschrift teilen Vff. mit, daß das wirkliche latente Bild nicht mit der beobachteten Erscheinung ident. ist. (Photogr. Korrespondenz 68. 61—66. April 1932. Antwerpen u. Wien.) LESZYNSKI.

A. P. H. Trivelli und C. C. Jensen, *Die Entwicklung des solarisierten latenten Bildes*. I. u. II. Vff. untersuchten die Entw. des solarisierten Bildes mit p-Aminophenol, Pyrogallol, Hydrochinon, u. zwar ohne KBr u. mit einer Reihe von Hydrochinon-entwicklern, die KBr entsprechend 0,02-n. bis 0,269-n. Lsgg. enthielten. Diese Ent-

wickler stellen eine Reihe verschiedener Reduktionspotentiale dar. Der von NIETZ (Monographie Nr. 2 der Kodak Res. Lab. [1922]) beobachtete lineare Zusammenhang zwischen der Schwärzung u. dem log der KBr-Konz. war im allgemeinen nur im Gebiet der n. Belichtung vorhanden. Bei extremen Fällen der Belichtung u. Entw. traten Abweichungen von der geradlinigen Abhängigkeit auf. Im Gebiet der Solarisation ist diese Proportionalität nur im begrenzten Umfange vorhanden u. an dem Schwellenwert der ersten Umkehrung der Solarisation konnte eine eindeutige Beziehung überhaupt nicht gefunden werden. (Photogr. Industrie 30. 364—65. 390—91. 13/4. 1932.)

FRIESER.

A. Seyewetz, *Entwicklung und gleichzeitige Desensibilisierung photographischer Schichten durch Natriumhydrosulfit*. Natriumhydrosulfit gibt in Verb. mit Natriumbisulfit u. KBr einen Entwickler, der für verschiedene Negativemulsionen, besonders aber für Papierbilder u. Autochromplatten geeignet ist. Bemerkenswert ist seine starke desensibilisierende Wrkg. Nach Angabe des Vf. kann man Autochromplatten bei Kerzenlicht ohne Schutzfilter entwickeln. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 569—72. März 1932.)

FRIESER.

D. A. Spencer, *Fortschritt in der Farbenphotographie*. (Vgl. C. 1932. I. 1615.) Kurzer Fortschrittsbericht über Farbenphotographie u. Farbenkinematographie. (Photographic Journ. 72. Sond.-Nr. 21—23. April 1932.)

FRIESER.

C. Dunbar, *Reflexionsvermögen photographischer Papiere*. Vf. untersuchte das Reflexionsvermögen von photograph. Papieren mit matter u. glänzender Oberfläche bei verschiedenen Einfallswinkeln. Die Beobachtung geschah in der Einfallsebene unter einem Winkel von 30°. Es ergab sich außer dem Maximum beim Reflexionswinkel noch ein zweites Maximum, wenn die Richtung der Einstrahlungsrichtung mit der Beobachtungsrichtung zusammenfiel. Es konnte festgestellt werden, daß dieses zweite Maximum durch die Barytschicht bewirkt wird. Bei fl. Suspensionen konnte dieses Maximum ebenfalls beobachtet werden. Für zwei Proben von Papier mit matter Oberfläche wurde bei dem gleichen Beobachtungswinkel auch die Reflexion für Licht mit verschiedener Einfallsebene bestimmt. (Trans opt. Soc. 32. 184—96. 1930 bis 1931.)

FRIESER.

S. O. Rawling, *Einige Bemerkungen über den gegenwärtigen Stand der sensitometrischen Einheiten*. Vf. berichtet über den gegenwärtigen Stand der Best. u. Definition der Empfindlichkeit photograph. Materialien. (Photographic Journ. 72. Sond.-Nr. 1—5. April 1932.)

FRIESER.

Curt Emmermann, *Gamma als sensitometrische Bezugsgröße*. Vf. empfiehlt, sensitometr. Unterss. mit Feststellung der Beziehung zwischen Entwicklungszeit u. Gamma zu beginnen. Es ist zweckmäßig, bei Unters. auf Empfindlichkeit, Schleier, Lichthofschwelle, ausnutzbaren Objekumfang, Auflösungsvermögen u. Struktur des Silbernd. Gamma als Bezugsgröße zu verwenden. (Photogr. Industrie 30. 435—37. 27/4. 1932.)

FRIESER.

F. Hermann Hausleiter, München, *Herstellung gleichmäßig starker Schichten auf lichtdurchlässigem Träger*, dad. gek., daß die Belichtung von der Rückseite erfolgt u. der nicht belichtete Teil durch Entw. entfernt wird. Zur Verwendung kommen z. B. mit Chromat lichtempfindlich gemachte Gelatineschichten. (D. R. P. 485 649 Kl. 57b vom 3/5. 1927, ausg. 26/4. 1932.)

GROTE.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: **Rudolf Zahn**, Wiesbaden), *Entwickeln von lichtempfindlichen Schichten, die vermittelt alkalischer Mittel Farbstoffbilder ergeben*, dad. gek., daß das alkal. Entw.-Mittel mit einer für das Entw.-Mittel durchlässigen Kolloidmembran bedeckt u. so mit der zu entwickelnden Schicht in Kontakt gebracht wird. — Z. B. rollt man einen Schlauch aus Cellulosehydrat, der mit einem durch Anrühren von Kieselgur mit konz. NH₃ entstandenen Brei gefüllt ist, über eine belichtete Diazoschicht. (D. R. P. 548 558 Kl. 57b vom 11/2. 1931, ausg. 16/4. 1932.)

GROTE.

Maxime Hesse et Claude Amédée-Mannheim, La photographie. Paris: Armand Colin 1932. (204 S.) 19 fr. 50.

C. M. Ramskou, *Negativ-og Positiv-processer*. Haandbog for billedmaessig Fotografi. Kopenhagen: Dansk Foto-Imports Forlag 1932. (184 S.) 2.00.

