

Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 4.

29. Juli.

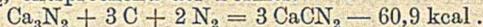
A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. E. Klopsteg, *Physikalische Methoden und Messungen in der Chemie*. Es werden die wesentlichsten physikal. Meßmethoden, in denen der Chemiker unterrichtet sein müßte, besprochen. (Canadian Chem. Metallurgy 15. 130—33. Mai 1931. Chicago, Central Scientific Comp.) KLEMM.

E. Brylinski, *Über ein neues Maßsystem*. Erwiderung an BLONDEL (vgl. C. 1931. I. 2315). (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 338—39. 9/2. 1931.) SKALIKS.

H. Breton Baker, *Intensive Trocknung*. Vf. glaubt, daß bei den Verss. von LENHER u. DANIELS (C. 1928. II. 1967) sowie von GREER (C. 1931. I. 885) die erwarteten Effekte deshalb ausgeblieben sind, weil die Glasapp. nicht genügend getrocknet waren. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1810. Mai 1931. London, Imp. Coll. of Science and Techn. South Kensington.) KLEMM.

H. Heinrich Franck und **Corneliu Bodea**, *Zur „Nitridtheorie“ der Azotierung von Carbid zu Kalkstickstoff*. Zuerst werden die Bildungsbedingungen für das Calciumnitrid untersucht. Käufliches Ca reagiert in zwei Temp.-Gebieten, nämlich zwischen 300—500° u. zwischen 800—1000° mit N₂. Die Rk. läßt sich jedoch nur bis zu niedrigprozentigen Prodd. durchführen. Hingegen läßt sich im Hochvakuum oder unter Ar umgeschmolzenes grobkristallines Material 96—98%ig durchazotieren. Es treten wieder die beiden Temp.-Optima auf. Im Hochvakuum umdestilliertes Ca reagiert jedoch nur im oberen Temp.-Gebiet. Die Azotierung im unteren Temp.-Bereich wird als abhängig von der Anwesenheit geringer Mengen Alkalimetalle, insbesondere Li oder Na befunden. — Erhitzt man Ca₃N₂ zusammen mit C im N₂-Strom, so erfolgt von 750° ab eine Umwandlung in CaCN₂, entsprechend der Formel:



Vff. zeigen, daß Ca₃N₂ in Ggw. von C zuerst nach der Gleichung:



umgesetzt wird u. das so gebildete CaC₂ mit N₂ weiter zu CaCN₂ reagiert. Im Temp.-Gebiet etwas unterhalb 750° verläuft die CaC₂-Bldg. schneller als die Folgerk., was sich beim Arbeiten unter Vakuum durch ein vorübergehendes Steigen des N₂-Druckes bemerkbar macht. Die „Nitridtheorie“ (Annahme von Ca₃N₂ als Zwischenstufe der Azotierung von CaC₂) wird daher verworfen. (Ztschr. angew. Chem. 44. 379—82. 23/5. 1931. Berlin-Charlottenburg, Centrallab. d. Bayer. Stickstoffwerke A.-G. u. Techn. Hochsch., Techn.-Chem. Inst.) HEIMANN.

P. Vageler, *Zu R. W. Beling: Zum Reaktionsgleichgewicht beim Kationenaustausch von Permutiten*. Entgegnung zur Kritik BELINGS (vgl. C. 1931. I. 1407) an der Formel $y = x \cdot s / (X + C)$, in welcher C als der Halbwert jener Menge von X aufzufassen ist, die den Verdrängungsprozeß halb zum Ablauf bringt, also $y = s/2$ ergibt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 20. 111—13. 1931.) SCHULTZE.

W. E. Roseveare, *Methoden zur Berechnung und Mittelung von Geschwindigkeitskonstanten*. Bei der Berechnung von mittleren Geschwindigkeitskonstanten darf man nur dann algebraisch mitteln, wenn es sich um Bestst. bei ident. Bedingungen an verschiedenen Präparaten handelt, nicht aber, wenn man verschiedene Zeitabschnitte derselben Rk. verfolgt. Meist wird im letzteren Falle ganz falsch vorgegangen. Man benutzt nämlich entweder die „Intervall“-Methode, d. h. bestimmt die Konz.-Änderungen innerhalb gewisser Abstände ohne Berücksichtigung der Anfangskonz. u. mittelt algebraisch; dann fallen alle Glieder außer dem ersten u. letzten heraus. Oder man rechnet von einer genau bekannten Anfangskonz. an; dann gibt man den ersten Werten zuviel Gewicht. Vf. gibt nun eine mathemat. Übersicht über die exakten Berechnungsweisen von K sowohl für monomolekulare als auch für bimolekulare Rkk. Es wird sowohl der Fall berücksichtigt, daß x analyt. ermittelt wird als auch der, daß a — x bestimmt wird. Ferner wird gezeigt, bei welcher Wahl von Zeit- u. Konz.-Änderungen man optimale Bedingungen erhält u. wie Unsicherheiten in der Zeit- u. Konz.-Best.

das Ergebnis beeinflussen. Der Wert der graph. u. der mathemat.-analyt. Methode sowie der Methode der kleinsten Quadrate wird krit. besprochen; am zuverlässigsten ist die erste, die letzte ist hier mit einer gewissen Vorsicht zu benutzen. Am besten geht man so vor, daß man erst bestimmt, ob das betreffende Gesetz überhaupt erfüllt ist. Dann ermittelt man mehr Daten in der Art, daß man aus verschiedenen unabhängigen experimentellen Daten unter optimalen Bedingungen der Konz.-Änderung eine Reihe von K -Werten erhält; diese kann man dann graph. oder arithmet. mitteln. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 1651—61. Mai 1931. Madison [Wisc.], Univ. of Wisconsin.)

KLEMM.

Cecil V. King und **Morris B. Jacobs**, *Die Oxydation von Jodidion durch Persulfat*. IV. *Kinetik der Reaktion in hochverdünnter wäßriger Lösung*. (III. vgl. C. 1930. I. 3465, vgl. auch C. 1931. I. 1564.) Die Rk. zwischen Persulfat- u. Jodidion wird bei 25° bei Werten der Ionenstärke zwischen 0,000625 u. 0,025 gemessen. Dabei geht man so vor, daß man zu der Lsg. eine bekannte Menge Thiosulfat gab, so daß das entstehende Jod sofort entfernt wurde, solange noch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorhanden war; das erste Auftreten von freiem Jod wurde so bestimmt, daß man mittels einer empfindlichen Photozelle dauernd die Absorption der Lsg. maß. Diese Methode ist erheblich empfindlicher als die Jod-Stärkerk. Die erreichte Genauigkeit betrug $\pm 1,5\%$. Machte man die Konz. an nicht einwertigen Ionen so klein wie möglich, so ließ sich der Verlauf der Rk.-Geschwindigkeit k mit veränderlicher Ionenstärke μ (KCl- u. KJ-Zusätze) durch die Gleichung $\log k = -1,075 + 2\sqrt{\mu}$ darstellen; dies gilt mindestens bis $\mu = 0,025$. Hat man in der Lsg. auch größere Mengen zweiwertiger Ionen, z. B. MgSO_4 , so weicht die gefundene Rk.-Geschwindigkeit schon bei viel geringeren Konz. von der geradlinigen Kurve ab; auch gibt die Extrapolation für k_0 dann einen um eine Kleinigkeit verschiedenen Wert, nämlich $-1,06$. Dies liegt wohl daran, daß das ursprüngliche DEBYE-HÜCKEL-Gesetz für mehrwertige Ionen im Sinne der Ableitungen von GRONWALL-LA MER-SANDVED zu modifizieren ist. — Bei größeren Konz. an Persulfat ließen sich keine Messungen durchführen, da das Persulfat mit dem Thiosulfat direkt reagierte. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 1704—14. Mai 1931. New York [N. Y.], New York Univ.)

KLEMM.

M. Bobtelsky und **R. Rosowskaja-Rossienskaja**, *Beiträge zum Studium konzentrierter Elektrolytlösungen. Über die Angreifbarkeit von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen*. Im Anschluß an die früheren Arbeiten zur Aufklärung der Rk. Oxydator + Br' in konz. Elektrolytlsgg. (vgl. C. 1930. I. 3396) untersuchen Vff. die Möglichkeit der Isolierung geringer Mengen Brom (aus Bromiden) durch Chromsäure-Schwefelsäure in konz. MgCl_2 -Lsgg. Bei niedrigen H_2SO_4 -Konz. (weniger als 1 Mol. H_2SO_4 auf 8—9 Moll. H_2O) verläuft die Rk. zwischen Chromsäure u. Bromwasserstoff bimolekular, bei höheren H_2SO_4 -Konz. dagegen monomolekular. Im monomolekularen Gebiet ist der Prozeß ganz unabhängig von der Chromsäurekonz. u. ändert sich auch nur wenig auf eine weitere Zunahme der H_2SO_4 -Konz., während im bimolekularen Gebiet die Rk.-Geschwindigkeit schon gegen kleine Änderungen der H_2SO_4 -Konz. sehr empfindlich ist. Bei gleicher Temp. u. steigender Chromsäurekonz. oder bei gleichbleibender Chromsäurekonz. u. steigender Temp. gehen das monomolekulare u. das bimolekulare Gebiet stetiger ineinander über. — Die Unters. der reinen Cl'-Oxydation in MgCl_2 -Lsgg. ergibt, daß die Cl'-Angreifbarkeit nach 30—60 Min. Rk.-Zeit allgemein aufhört. Die nach 90 Min. ermittelten Endzahlen des oxydierten Cl' sind von der Chromsäurekonz. ganz unabhängig, dagegen direkt proportional der MgCl_2 -Konz. Zunahme der H_2SO_4 -Konz. in Lsg. u. Steigerung der Rk.-Temp. vergrößern diese Endzahlen um einen Faktor, der von der MgCl_2 -Konz. fast unabhängig ist. Die Wrkg. der Zugabe von 10 ccm 8-n. MgCl_2 -Lsg. zu 50 ccm Rk.-Gemisch auf die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit ist bei allen H_2SO_4 -Konz. gleich null. Noch kleinere MgCl_2 -Konz. wirken verzögernd. Bei steigender MgCl_2 -Menge werden die größten Effekte in Ggw. von 5 ccm konz. H_2SO_4 erzielt, während ein Vergleich der für die verschiedenen Fälle berechneten monomolekularen Konstanten ergibt, daß die Anwesenheit von 10 ccm H_2SO_4 die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit kaum steigert. Bestst. getrennter u. gleichzeitiger Cl'- u. Br'-Oxydation lassen darauf schließen, daß die gleichzeitige Red. der Chromsäure durch Br' u. Cl' zu keiner gegenseitigen Induktion der Prozesse führt. — Die Diskussion des Rk.-Mechanismus führt Vff. zu der Annahme, daß die Red. der Chromsäure stufenweise erfolgt u. bei niedriger H_2SO_4 -Konz. in der katalyt. Periode über Cr^{V} geht. Bei hoher H_2SO_4 -Konz. wird eine

instabile Zwischenverb. zwischen Chromsäure u. Bromid (Chlorid) angenommen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **197**. 147—60. 14/4. 1931.) COHN.

M. Bobtelsky, *Über die Rolle des Wassers bei chemischen Prozessen in konzentrierten Elektrolytlösungen*. Im Anschluß an die prakt. Ergebnisse seiner früheren Arbeiten (vgl. vorst. Ref. u. C. **1930**. II. 1676) diskutiert Vf. an Hand des Beispiels der Oxydation verd. Bromidlsgg. mit Chromsäure in schwefelsaurer Lsg. die alleinige Wrkg. des W. u. das gegenseitige Verh. von W. zu Neutralelektrolyten bei der Beeinflussung von Rk.-Geschwindigkeiten chem. Prozesse. Vf. kommt zu folgenden Annahmen: Das ganze System der gel. Stoffe wird durch die Labilität der Wasserbindung für die einzelnen Neutralelektrolyte bestimmt. Bei Anwesenheit minimaler Mengen freier W.-Moll. sowie maximaler Mengen beeinflusster W.-Moll. sind die günstigsten Bedingungen für die Neutralelektrolyteffekte gegeben. Bei Anwesenheit von 2 Neutralelektrolyten wird nur im Idealfall (ganz schwache oder sehr verd. Elektrolyte) Additivität der Effekte auftreten, während mit Zunahme der Elektrolytkonz. eine sprunghafte Änderung im Effekt zu erwarten ist, sobald keine freien W.-Moll. mehr vorhanden sind u. der zugesetzte Elektrolyt mit dem anwesenden Elektrolyt in Konkurrenz um die schon von anderer Seite beeinflussten W.-Moll. tritt. Übersteigt z. B. die H_2SO_4 -Konz. ein gewisses Minimum, so gehen die W.-Moll. aus der Sphäre der Ioneninfluenz in das molekulare Bindungsbereich der H_2SO_4 über, wo die W.-Bindung eine so intensive ist, daß die W.-Moll. kaum noch der Konkurrenz der Neutralelektrolyte folgen können. Dadurch tritt die Neutralelektrolytwrkg. bei höheren H_2SO_4 -Konz. immer mehr zurück. — Es wird auf die Bedeutung des Anionen- u. Kationencharakters sowie der Anionen-Kationenbindung für die spezif. Beeinflussung der Effekte hingewiesen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **197**. 161—66. 14/4. 1931.) COHN.

G. Tammann, *Zur Molekulardynamik in Krystallen*. Vf. gibt eine Übersicht über Vorgänge, welche zum *Platzwechsel* von Atomen u. Moll. im Gitter enge Beziehung haben. Insbesondere wird untersucht, welche Vorgänge für die Best. der Temp. merklichen Platzwechsels brauchbar sind, d. h. bei der Temp. merklichen Platzwechsels oder einer damit gesetzmäßig verknüpften Temp. eintreten. — Die Temp. des *Zusammenbackens* von Pulvern bzw. der Beginn merklicher *Korngrenzenverschiebung* sind durch den Beginn des Platzwechsels bestimmt. Der *Dampfdruck* ist jedoch nicht proportional der relativen Zahl platzwechselnder Moll. Die maximale *Verdampfungsgeschwindigkeit* ist bei Metallen sehr viel kleiner als die Menge des Metalls, welche bei der *Korngrenzenverschiebung* aus einem Korn ins andere übergeht. — Der Mechanismus von *Umwandlungen* ist von dem des ungeordneten Platzwechsels verschieden. Die lineare *Umwandlungsgeschwindigkeit* total instabiler (monotroper) Formen ist bei gleicher Temp. sehr viel größer als die Geschwindigkeit der *Korngrenzenverschiebung*. — Unterhalb des Beginns des Platzwechsels können *Gleichgewichte* zwischen binären Mischkrystallen u. ihren Lsgg., aus denen sie sich ausscheiden, sich nicht einstellen. Daher gibt die Abhängigkeit der Zus. der aus Lsgg. abgeschiedenen Mischkrystalle vom Mischungsverhältnis der beiden Salze in der Lsg. nicht die isotherme *Löslichkeit* entsprechend dem Gleichgewicht wieder. — Die Temp., unterhalb der *Ausscheidungen aus übersättigten Mischkrystallen* nicht mehr stattfinden, hängt sicher mit der Platzwechselzahl zusammen, doch machen sich individuelle Einflüsse geltend. — Das Verschwinden der *Potentialdifferenzen* metall. Mischkrystalle gegen ihre unedle Komponente bei kleinen Gehh. derselben u. genügend tiefen Temp. ist ein Kennzeichen für das Fehlen des Platzwechsels. — Die Überschreitung der *Löslichkeitsgrenze* von H in Pd-Mischkrystallen bei Temp.-Erhöhung ist bedingt durch den Platzwechsel der Atome. — Das *Wachsen* kristallin. Ausscheidungen in *Krystallen* geschieht wahrscheinlich so, daß beim Erhitzen die kleineren Teilchen sich auflösen, u. daß infolge von unvermeidlichen Temperaturschwankungen das Gelöste sich auf den größeren Teilchen ausscheidet. In festen Lsgg. beginnt die Möglichkeit für das Wachsen kleiner Teilchen von der Temp. an, wo der Platzwechsel der Moll. im festen Lösungsm. bemerkbar wird. Die Temp. merklicher Bldg. von Krystallisationszentren u. die des Wachstumsbeginns werden jedoch verschieden sein. — *Flüchtige Komponenten* eines Krystalls werden in Temperaturgebieten, in denen der Platzwechsel verschwindend gering ist, nur aus der obersten Netzebene verdampfen (in diesen Gebieten erscheinen auch Hydrate, Ammoniakate usw. stabil). Wird bei Temperaturerhöhung der Platzwechsel merklich, so werden die von der Oberfläche abgedampften Moll. aus dem Innern ersetzt. — Ferner werden diskutiert: die Dicken der *Anlaufschichten* auf Cu-Au-Legierungen u. die von H_2SO_4 von ihnen abgelösten Cu-Mengen, die *Ionenemission*

von Salzen. — Für den Beginn von *Rkk. in Gemengen* von Krystallpulvern muß mindestens für eine Komponente die Temp. des Zusammenbackens erreicht sein. — Das elektr. *Leitvermögen* von Metallen scheint durch den Platzwechsel nicht beeinflusst zu werden, dagegen wäre es möglich, daß auf den logarithm. Geraden der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens von Salzen bei der Temp. des merklichen Platzwechsels Knick aufzutreten. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1930. 227—54.) SKALIKS.

H. Tertsch, *Einfache Kohäsionsversuche. II. Druck- und Schlagspaltungsversuche am Steinsalz.* (I. vgl. C. 1930. II. 2101.) Die *Druckspaltung* zeigt eine sehr einfache Beziehung (linear?) zwischen Plattendicke u. Druckgewicht. Legt man die Annahme einer linearen Beziehung zugrunde, so lassen sich die erhaltenen Werte in geradlinig begrenzte Streufelder einschließen, deren Grenzlinien im Streubereich 1:3 voneinander abweichen. Gegen fehlerhaften Ansatz der Schneide bezüglich der richtigen Lage der Spaltebene ist die Druckspaltung überaus empfindlich. — Die *Schlagspaltung* erfordert einen viel geringeren Energieaufwand als die Zug- u. Druckspaltung. Das Streufeld erscheint durch parabol. Kurven im Verhältnis 1:3 eingeschlossen. Hochkant gestellte Stücke können bei wesentlich geringerem Energieaufwand gespalten werden. Die bei verschiedenen Fallhöhen, aber sonst gleichen Bedingungen gewonnenen Ergebnisse sind nach Umrechnung direkt miteinander vergleichbar. Auch die Schlagspaltung ist gegen Schiefelage sehr empfindlich. — Die Ergebnisse der 3 Spaltartenvers. (vgl. I, 1. c.) werden verglichen. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 53—75. Mai 1931. Wien.) SKALIKS.

Otto Ruff, *Zu der Arbeit „Fraktionierte Fällung. V. Der Einschluß von Fremdstoffen in Krystallgitter“.* Bemerkung, daß die Priorität der Feststellung des Zusammenhanges von Deformation (Polarisation) von Ionen im Gitter u. Löslichkeit FAJANS zukommt (C. 1923. II. 2) u. nicht GOLDSCHMIDT, wie Vf. in seiner Arbeit (C. 1930. I. 1264) irrtümlich behauptet hat. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 60. 7/1. 1931.) BRISKE.

L. H. Adams und **R. E. Hall**, *Der Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser. Eine neue Methode für die Bestimmung der Löslichkeit von Elektrolyten unter Druck.* Vff. entwickeln eine neue Methode zur Best. der Löslichkeit unter Druck ohne Schütteln der App. Die Anordnung besteht aus einem Glasrohr, in das oben u. unten Krystalle eingebracht werden; die nötige Rührung erfolgt dann durch die Konvektionsströme, die bei irgendeiner Störung des Sättigungsgleichgewichts auftreten. Zur Best. der Löslichkeitswerte wird die elektr. Leitfähigkeit bei den verschiedenen Drucken bestimmt. Vorverss. mit CuSO_4 zeigten, daß die Sättigungswerte reproduzierbar u. in annehmbarer Zeit (1—2 Tage) erhalten wurden. Zur Best. der Löslichkeit mußte erst die dR/dC -Kurve (R = Widerstand, C = Konz.) bei möglichst der Sättigung nahekommenden Konz. ermittelt werden. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeiten am besten durch Formeln des Typus $R = a + bC + cC^2$ darstellbar sind. Unglücklicherweise besitzen die Kurven Minima, die bei 3000 u. 4000 Bar unterhalb des Sättigungswertes liegen, so daß bei diesen Drucken die Messungen nicht auswertbar sind; das System $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ist aus diesem Grunde für die Methode nicht sehr geeignet. Immerhin zeigt die Auswertung der bei 30° durchgeführten Messungen bei Drucken von 0—2000 Bar befriedigende Übereinstimmung mit Literaturwerten u. mit einer thermodynam. Berechnung, über die Einzelheiten später veröffentlicht werden, u. zeigen, daß die Methode bequem u. genau ist. (Journ. Washington Acad. Sciences 21. 183—94. 4/5. 1931. Washington, Geophysical Labor. Carnegie-Inst.) KLEMM.

Paul M. Gross und **John H. Saylor**, *Die Löslichkeiten einiger schwer löslicher organischer Verbindungen in Wasser.* Es wird eine interferometr. Methode zur Best. sehr geringer Löslichkeiten in W. beschrieben; nach dieser werden die Löslichkeiten folgender Stoffe bei 30 u. z. T. auch bei 15° bestimmt: Äthylenchlorid u. -bromid, Methylbromid u. -jodid, CH_2I_2 u. Bromoform, Bzl., Toluol, n-Propylbromid u. -jodid, Nitrobenzol, Kohlenstofftetrachlorid u. -Bromid, p-Nitranilin, n-Butylbromid, Monochlor- u. -brombenzol, m-Dinitrobenzol, p-Dichlorbenzol. Die Genauigkeit der Messungen beträgt einige Zehntel ‰, bei sehr wl. Stoffen einige ‰. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1744—51. Mai 1931. Durham [North Carolina], Duke-Univ.) KLEMM.

Per K. Frolich, **E. J. Tauch**, **J. J. Hogan** und **A. A. Peer**, *Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten bei hohem Druck.* Vff. haben die Löslichkeit einiger Gase in Fl., bei 25° unter Drucken bis zu 200 at bestimmt u. geben die Resultate graph. u. teilweise tabellar. wieder. Untersucht wurde die Löslichkeit (Vol. Gas/Vol. Fl. auf 1 at bezogen) von CH_4 (Werte für 80 at absol.) in W. (ca. 3), A. (ca. 33), Isopropanol,

Methanol, n-Propanol, Isobutanol u. n-Butanol (in allen diesen ca. 43), Propan (ca. 172), Butan (ca. 140), Pentan (ca. 130), Hexan (ca. 122), Octan (110), Cyclohexan (ca. 82), Bzl. (ca. 61), schwerer Naphtha (ca. 45), u. Gasöl (ca. 34); von H_2 (Werte für 100 at absol.) in W. (2), Methanol (8), Isopropanol, A., n-Propanol, Isobutanol, n-Butanol u. Bzl. (in allen diesen 7,5), Propan (42,5), Butan (ca. 27), Pentan (ca. 22), Hexan (18), Octan (14,5), Cyclohexan (10), schwerer Naphtha (ca. 7,3) u. Gasöl (ca. 7); von N_2 (Werte für 100 at absol.) in W. (ca. 1,3), A. (10), Isopropanol, Methanol, n-Propanol, Isobutanol, n-Butanol u. Bzl. (in allen diesen 12,5), Butan (13,5), schwerer Naphtha (ca. 9,8), Gasöl (ca. 9,7) u. CCl_4 (ca. 16), von Propan in Gasöl, Propylen u. H_2S in Gasöl u. schwerer Naphtha, Äthylen in Gasöl, CCl_4 , A. u. schwerer Naphtha (letztenannte Werte nur in Formeln), ferner von O_2 ($y = \text{Vol. Gas/Vol. Fl.}$, $x = \text{Druck}$) in Gasöl (0—70 at) $y = 0,154x$, in A. (0—70 at) $y = 0,31x$, in W. (0—70 at) $y = 0,028x$, in Ameisensäure (0—70 at) $y = 0,047x$ u. in Pentan (0—100 at) $y = 0,576x$. Die Kurven für H_2 u. N_2 gehorchen annähernd dem HENRYschen Gesetz; die Abweichung nach geringerer Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck als der linearen Beziehung entspricht, ist kaum merklich. Etwas ausgeprägter ist bei CH_4 das umgekehrte Verh. Die Ursachen der Abweichungen werden diskutiert. Im allgemeinen kann man bis zur Hälfte oder $\frac{2}{3}$ des Sättigungspunktes lineare Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck annehmen. (Ind. engin. Chem. 23. 548—50. Mai 1931. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.)

R. K. MÜLLER.

Hugh S. Taylor und **A. Sherman**, *Die Ortho-Parawasserstoffumwandlung an Oberflächen*. An einem Kieselgurpräparat mit 10% Ni stellt sich bei fl. Lufttemp. das Ortho-Para- H_2 -Gleichgewicht ebenso schnell ein, wie an akt. Kohle (BONHOEFFER u. HARTECK, C. 1929. II. 1376). Die Katalyse beruht auf der Fähigkeit des Ni, den H_2 auch bei tiefen Temp. in akt. Form zu adsorbieren (TAYLOR, C. 1931. I. 2852). Oxyd. Katalysatoren sind bei tiefen Temp. unwirksam u. katalysieren merklich erst oberhalb 0° beim Einsetzen der akt. Adsorption. ($ZnO \cdot Cr_2O_3$ bei ca. 20°, ZnO bei ca. 100°.) (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1614—15. April 1931. Princeton, New Jersey. Frick Chem. Lab. Princeton Univ.)

FARKAS.

M. Born und **V. Weisskopf**, *Berichtigung zu der Arbeit Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse*. Berichtigung eines Rechenfehlers in der C. 1931. II. 7 ref. Arbeit, durch den die Ergebnisse der Arbeit unverändert bleiben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 478. Juni 1931.)

LESZYNSKI.

J. K. Dixon, *Die Kinetik der Zersetzung von Ammoniak an Kupfer*. Während bei früheren Vers. über die Zers. von NH_3 an Cu-Oberflächen meist mit einer sehr kleinen Metalloberfläche (Draht) gearbeitet worden war, benutzt Vf. 35 g Cu aus Oxyd in Erbsengröße. Stat. Verss. führten zu keinem eindeutigen Ergebnis. Aus dynam. Verss. zwischen 495 u. 625° mit NH_3 - u. H_2 -Partialdrucken zwischen 4 u. 50 bzw. 10 u. 60 cm Hg ergab sich, daß die Zers.-Geschwindigkeit dem NH_3 -Druck proportional und dem H_2 -Druck umgekehrt proportional ist. Nennenswerte Mengen Cu-Nitrid wurden während der Rk. nicht gebildet. Auf Grund seiner Vers.-Ergebnisse kann Vf. auch die Messungen von ELÖD u. BANHOLZER (C. 1927. I. 1408) quantitativ erklären. Die Aktivierungswärme beträgt 46 ± 2 kcal/Mol. CO vergiftet die Cu-Oberfläche merklich; besonders wirksam sind die zuerst adsorbierten Anteile. — Zum Schluß bespricht Vf. die Frage, ob man aus den Adsorptionswärmen von Anfangs- u. Endprodd. einer heterogenen Rk. deren Aktivierungswärme berechnen kann; es werden Einwände gegen diese Annahme vorgebracht. Neue Messungen über die Geschwindigkeit der Adsorption von Gasen an Cu, die diese Frage entscheiden sollen, sind im Gange. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1763—73. Mai 1931. Princeton [New Jersey], Princeton Univ.)

KLEMM.

W. E. Garner, **D. A. Hall** und **F. E. Harvey**, *Die katalytische Wirkung von Wasserstoff auf die Kohlenoxydflamme*. (Vgl. C. 1931. I. 430.) Der Einfluß der Dimensionen der Explosionsgefäße auf die Strahlung-Druck-Kurven wird untersucht. Das Lumineszenzphänomen tritt, je früher vermutet, um so stärker auf, je schneller die Gase gekühlt werden, d. h. je schmaler das Gefäß ist, während die Länge keine Rolle spielt. Das wird durch die neuen Verss. bestätigt. Die Länge des horizontalen Kurvenstücks („step“) nimmt von 46 auf 10% ab, wenn der Durchmesser von 1,5 auf 6,5 cm erhöht wird; die Lage bleibt unverändert. Die Lumineszenzerscheinungen sind unabhängig von der Richtung, in der die Strahlung emittiert wird. — Das Verhältnis $CO : O_2$ wird verändert u. nichtreagierende Gase werden zugesetzt, wodurch die maximale Temp. der Flamme, das Wärmeleitvermögen der Rk.-Prodd. u. Ge-

schwindigkeit u. Dauer der Flamme verändert werden. Der Einfluß dieser Veränderungen auf die Strahlung ist kompliziert. Die therm. Strahlung wird durch Zusätze herabgesetzt; da die Gesamtstrahlung — außer bei He-Zusatz — erhöht wird, muß ein großer Teil der Strahlung Luminescenzstrahlung der frisch gebildeten CO_2 -Moll. sein. He-Zusatz setzt die Strahlung herab, weil das Wärmeleitvermögen stark vergrößert wird. Ein Überschuß der reagierenden Gase beeinflußt die Lage des horizontalen Kurvenstücks nicht. Also gilt die früher aufgestellte Beziehung für die Lage des horizontalen Kurvenstücks: $p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}} = \text{konst.}$ nicht, eher $p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} = k$. Die aktivierten Moll. der Rk.-Prodd. verlieren ihre Energie durch Strahlung: $\text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$ oder durch Anprall an die Wand (infolge der BROWNSchen Molekularbewegung). Der erste Vorgang nimmt mit steigendem Druck ab, der zweite zu. Dazu muß man annehmen, daß die aktivierten Moll. wenig Zusammenstöße mit anderen erleiden u. eine Lebensdauer von der Größe einer Sekunde haben. Zusatz von Ar-Moll. vermindert den Energieverlust durch Wandanprall, so daß der Verlust durch Strahlung zunimmt, wie Vff. beobachten. Zufuhr von wenig H_2 verringert die Lebensdauer der aktivierten Moleküle; die Umwandlung von innerer in kinet. Energie steigt, ebenso Temp., Geschwindigkeit der Flamme u. die Wärmeableitung. Größerer H_2 -Zusatz ändert den Mechanismus der Rk. — Überschuß von CO erhöht den Prozentsatz der Verbrennung stärker als O_2 -Überschuß. (Journ. chem. Soc., London 1931. 641—53. März. Bristol, Univ.)

W. A. ROTH.

V. E. Cosslett und W. E. Garner, *Die Entzündung getrockneter Mischungen von Kohlenoxyd an Quarzoberflächen.* (Vgl. C. 1930. II. 1047.) Vff. untersuchen die Entzündung von getrockneten ($2\text{CO} + \text{O}_2$)-Mischungen, die in ein evakuiertes Quarzgefäß gefüllt wurden, bei 610° durch Best. der Entzündungsdrucke, der Geschwindigkeit der stationären Rk. u. der Prozent. Verbrennung. Es wird weiter der Einfluß von Fremdgasen auf das Entzündungsphänomen untersucht. Zusätze von O_2 u. Ar erhöhen, Zusätze von N_2 , CO u. CO_2 erniedrigen die Entzündlichkeit des Gasgemisches. — Vff. nehmen an, daß in den Flammen Energie- u. Rk.-Ketten vorhanden sind, u. daß die stationäre Rk. zwischen CO u. O_2 teils an der Quarzoberfläche, teils an den anliegenden Gasschichten stattfindet. Die Rk.-Geschwindigkeit in den Gasschichten ist dabei abhängig von ihrer Temp. Es wird eine Gleichung für die stationäre Rk.-Geschwindigkeit angegeben u. auf Grund derselben eine Deutung der experimentellen Ergebnisse gegeben. Es wird ein Mechanismus für die Kettenrk. in der Gasphase entwickelt. (Trans. Faraday Soc. 27. 176—88. April 1931.)

COHN.

H. F. Johnstone, *Metallionen als Katalysatoren für die Entfernung von Schwefeldioxyd aus Dampfkesselheizgasen.* Vf. untersucht die Möglichkeit, die Umsetzung von SO_2 mit O_2 in W., z. B. bei der Auswaschung von Dampfkesselheizgasen, durch Zusatz von Metallsalzen zum Waschwasser katalyt. zu beschleunigen. Mn^{++} u. Fe^{+++} wirken positiv katalyt., Cu^{++} negativ; Zn^{++} , Ni^{++} , Cr^{+++} u. Alkaliionen beeinflussen die Wrkg. von Mn^{++} nicht. Für die prakt. Anwendung auf das Auswaschen von Abgasen hat sich ein Zusatz von Mn^{++} in einer Anfangskonz. von $0,025\%$ als wirksam erwiesen. (Ind. engin. Chem. 23. 559—61. Mai 1931. Urbana [Ill.], Univ.)

R. K. MÜLLER.

A. E. van Arkel und J. H. de Boer, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung* [Chemische binding als electrostatisch verschijnsel]. Deutsche, von d. Verf. autor. Ausg. von Li Klemm u. Wilhelm Klemm. Mit e. Geleitv. von Wilhelm Biltz. Leipzig: Hirzel 1931. (XX, 320 S.) gr. 8°. M. 15.—; Lw. M. 17.—.

M. Donitilla, *An outline of chemistry.* Philadelphia: Saunders 1931. (198 S.) 4°. pap. \$ 1.50.

Kasimir Fajans, *Radioelements and isotopes; chemical forces and optical properties of substances.* New York: Mc Graw-Hill 1931. (125 S.) 8°. \$ 2.50.

André Job, *Formes chimiques de transition. Oeuvres recueillies par J. Perrin et G. Urbain.* Paris: Soc. d'éditions scientifiques 1931. (XVII, 339 S.) 4°.

O. Darwin Lyon, *Das periodische System in neuer Anordnung.* Mit Tab. über 15 physikal. Konstanten in Anordng. nach d. Ordnungszahl d. Elemente u. nach d. Größe d. Konstanten. 2. Aufl. Leipzig u. Wien: Deuticke 1931. (VI, 40 S.) M. 8.—; geb. M. 10.—.

Roy O. Mesick, *Work book of general chemistry.* Kalamazoo, Michigan: Kalamazoo B'd. of Educ. 1931. (99 S.) 8°. pap., apply.

P. Schut, *Werkboekje voor scheikunde.* Groningen, Den Haag, Batavia: J. B. Wolters' Uitgevers-maatschappij 1931. (104 S.) 8°. fl. 1.50.

The Chemists' Year Book 1931. Ed. by F. W. Atack, assisted by R. T. Elworthy, American Data in collabor. with Francis M. Turner, Jr. Manchester: Sherratt & Hughes 1931. (1186 S.) 8°.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. Ramsauer und R. Kollath, *Die Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen an Gasmolekülen*. Es wird eine Apparatur angegeben, mit der das Verhältnis der „Vorwärtsstreuung zur Rückwärtsstreuung“ beim Auftreffen langsamer Elektronen auf neutrale Gasmolekel (kurz Streuverhältnis genannt) in prinzipiell einwandfreier Weise ermittelt wurde. Die drei untersuchten Gase He, Ar, H₂ zeigen bzgl. der Streuverhältniskurve ein individuelles Verh., das keinen Zusammenhang mit dem Wirkungsquerschnitt zeigt. Mit höheren Elektronengeschwindigkeiten steigt das Streuverhältnis mit Ausnahme des Ar. Bei kleinen Geschwindigkeiten sinkt es unter 1, d. h. die Rückwärtsstreuung tritt gegenüber der Vorwärtsstreuung hervor. (Ann. Physik [5] **9**. 756—68. 28/5. 1931. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.)

BRÜCHE.

Tibor Erdey-Grúz, *Über die Interferenz der Korpuskularstrahlen*. Betrachtungen über die Interferenz der Mol.-Strahlen sowie der Elektronen an opt. Gittern, Kristallen u. Gasmoll. (Magyar Chem. Folyóirat **37**. 103—15. Mai 1931.)

SAILER.

L. W. Mc Keehan, *Elemente der Röntgenstrahlenanalyse nach der Pulvermethode*. Krystallogr. u. physikal. Grundbegriffe. (Metal Progress **19**. Nr. 6. 71—76. Juni 1931. Yale-Univ.)

SKALIKS.

F. Zwicky, *Ergänzungen zu meiner Arbeit „Zur Mosaikstruktur der Kristalle“*. (Vgl. C. 1930. II. 1825. 2993.) Nach einer Neuberechnung kann (001) bei NaCl keine ausgesprochene „Sekundärebene“ sein. Das Auftreten von (001) u. (011) als Gleitebenen für Ionenkristalle vom Typus NaCl wird diskutiert. Überlegungen über die allgemeinen Grundlagen der Theorie der Sekundärstruktur. (Helv. phys. Acta **4**. 49—58. 1931. Pasadena, California Inst. of Technology.)

SKALIKS.

M. C. Neuburger, *Dichte, Kristallstruktur und Gitterkonstante von Niob*. Nach einer Besprechung der bisherigen röntgenograph. Unterss. werden die Ergebnisse seines Pulverphotogramms mit FeK-Strahlung mitgeteilt, das mit dem reinsten, von MEISEL untersuchten Präparat (vgl. C. 1930. II. 691) erhalten wurde. Die Würfelkantenlänge des raumzentrierten Gitters ist $a = 3,303 \pm 0,002 \text{ \AA}$, die daraus berechnete D. 8,56 (direkte Best. von MEISEL: 8,55). Atomradius 1,430 Å. Raumgruppe O_h⁹. 2 Atome im Elementarkörper. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 164—67. Mai 1931. Wien.)

SKALIKS.

G. W. Brindley, *Notiz über das Streuvermögen für Röntgenstrahlen von Kohlenstoff im Diamanten*. Es wird eine Kurve für das Streuvermögen des C im Diamanten berechnet, die für Werte von $\sin \theta > 0,3$ sehr gut die experimentellen Werte wiedergibt, weil in diesem Bereich der Beitrag der L-Elektronen zu vernachlässigen ist. Es wird eine Erklärungsmöglichkeit diskutiert für die Tatsache, das für größere Werte von $\sin \theta$ die experimentellen F-Werte alle ein wenig unterhalb der theoret. Kurve liegen. (Philos. Magazine [7] **9**. 204—08. 1930.)

WAGNER.

G. W. Brindley, *Die Amplituden der Wärmeschwingung der Ionen in NaCl-, NaF-, LiF- und KCl-Kristallen*. Vgl. berechnet die Abhängigkeit der Intensität reflektierter Röntgenstrahlen von der Größe der Wärmeschwingungen der Atome bzw. Ionen in einem Kristall u. von der Ladungsverteilung auf den streuenden Zentren. Aus dem Vergleich der experimentell bei Zimmertemp. bestimmten Kurven für das atomare Streuvermögen mit den entsprechenden theoret. Kurven werden die Schwingungsamplituden der Wärmebewegung der Ionen bei Zimmertemp. abgeschätzt. (Philos. Magazine [7] **9**. 193—203. 1930.)

WAGNER.

G. W. Brindley, *Das Streuvermögen für Röntgenstrahlen der Atome im MgO im Vergleich zu einigen physikalischen Eigenschaften der Verbindung*. Es wird gezeigt, daß sich die Verteilung der Elektronen auf Mg u. O im Gitter des MgO mit Hilfe der FOURIER-Analyse nicht sicher ermitteln läßt. Die Kurven des Streuvermögens von O, O²⁻, Mg, Mg²⁺ werden berechnet. Sowohl bei Mg als auch bei O sind die Kurven für die Atome u. für die Ionen so wenig voneinander verschieden, daß nicht sicher angegeben werden kann, ob das MgO ionisiert ist. Die Amplituden der Wärmeschwingung für Mg u. O werden abgeschätzt u. zu etwa 0,11 u. 0,09 Å gefunden. (Vgl. vorst. Ref.) (Philos. Magazine [7] **9**. 1081—93. 1930. Leeds, Univ.)

WAGNER.

E. Rumpf, *Über interferometrische Abstandsmessungen in Benzol- und Tetrabromkohlenstoffmolekülen mittels Röntgenstrahlen*. Die in der C. 1930. II. 3699 referierten vorläufigen Mitt. enthaltenen Werte sind zu korrigieren: Die Abstände der C-Atome in fl. Bzl.-Moll. sind $1,36 \text{ \AA} \pm 1\%$. Die Atomabstände des gel. CBr₄ sind folgende:

Br—Br = 3,53 Å ± 1% u. C—Br = 2,16 Å ± 1%. Den oberen Grenzen kommt höhere Wahrscheinlichkeit zu als den unteren. — Als Nachtrag folgt ein Vergleich mit der Arbeit von WIERL (C. 1931. I. 2968). Die Übereinstimmung für Bzl. ist hinreichend, dagegen weniger gut für CBr₄. Sie wird aber ausgezeichnet, wenn das 2. Maximum bei 60,5° ± 1,0° zur Abstandsberechnung verwendet wird, das wegen seiner Unschärfe weniger geeignet schien. Es ergeben sich dann die Distanzen 3,32 ± 0,06 Å u. 2,03 Å. (Ann. Physik [5] 9. 704—14. 28/5. 1931. Graz, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

O. L. Sponsler und **W. H. Dore**, *Die Krystalstruktur einiger Formen der Glucose. Vorläufiger Bericht*. Es werden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von α- u. β-d-Glucose u. von α-Glucose-Monohydrat durchgeführt. α-d-Glucose besitzt eine orthorhomb. Elementarzelle mit $a = 10,45$, $b = 14,85$, $c = 4,97$ Å; die Raumgruppe V^4 ist mit den röntgenograph. u. kristallograph. Daten im Einklang. α-d-Glucose-Monohydrat besitzt eine monokline Elementarzelle mit $a = 8,72$, $b = 5,03$, $c = 9,59$ Å; $\beta = 97^\circ 59'$; Raumgruppe C_2^2 . Über β-d-Glucose liegen noch keine kristallograph. Messungen vor; man kann daher die Röntgenaufnahme nicht auswerten, sondern nur sagen, daß das Diagramm von dem der α-Glucose völlig verschieden ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1639—43. Mai 1931. Berkeley, Univ.)

KLEMM.

K. Brückl, *Kristallographische Untersuchung über Harmin (Banisterin)*. Es sollen durch die Unters. die Beziehungen der klin. wichtigen Base Harmin zum Banisterin aufgezeigt werden. Durch goniometr. Vermessung an 3 Banisterin- u. 10 Harminkristallen (Lösungsm. Pyridin oder A.) wird völlige Übereinstimmung in den Winkeln beider Stoffe festgestellt. Die Kristalle, dünne Prismen mit zahlreichen Endflächen sind rhomb.-dipyramidal $a : b : c = 1,9669 : 1 : 0,5957$. Auftretende Formen {110}, {210}, {201}, {101}, meist noch {201}, {011}, sehr klein {111} nur an einem Kristall {100}. Prismenwinkel 53° 54'. Die Identität von Harmin u. Banisterin wurde auch durch Röntgenaufnahmen erwiesen. Drehkrystallaufnahmen beider Stoffe ergaben übereinstimmend die Identitätsperioden: $a = 19,22$ Å; $b = 9,57$ Å; $c = 5,78$ Å. Röntgenograph. Achsenverhältnis $a : b : c = 2,0076 : 1 : 0,6040$. Dichte des Harmins 1,328, des Banisterins 1,329. Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle = 4. Die Zelle ist weder flächen- noch innen zentriert. LAUE-Aufnahme zeigt rhomb. Symmetrie. Mögliche Raumgruppen $V_h^{11} - V_h^{16}$. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 74. 202—04. Juni 1930. München, Univ., Mineralog. Inst.) WAGNER.

Y. H. Woo, *Streuung von Röntgenstrahlen durch Quecksilberdampf*. Die früher an He u. Ar geprüfte Theorie (vgl. C. 1931. I. 1411) wird auf experimentelle Resultate von SCHERRER u. STAEGER (vgl. C. 1929. I. 1416) über die Streuung von CuK_α-Strahlung an Hg-Dampf angewendet. Für den untersuchten Bereich von 20—160° besteht ausgezeichnete Übereinstimmung. (Nature 127. 556—57. 11/4. 1931. Peiping, China, Nat. Tsing Hua Univ.)

SKALIKS.

Hiram W. Edwards, *Die Intensität von Röntgenstrahlen, reflektiert an Platin, Silber und Glas*. (Vgl. C. 1931. II. 11.) Durch Reflexion an Calcit monochromat. gemachte Röntgenstrahlen von 0,69 Å wurden an Pt-, Ag- u. Glasspiegeln reflektiert. Die Intensität wurde für Einfallswinkel von 0,75 bis 1,25 des krit. Winkels gemessen. Die nach der THIBAUDSchen Modifikation der FRESNELSchen Formel (vgl. C. 1930. I. 3401) berechneten Werte stimmen gut überein mit den Experimentalwerten an Pt, dagegen nicht quantitativ mit den an Ag u. Glas. Die Ursache für diese Diskrepanz ist nicht bekannt. (Physical Rev. [2] 37. 339—43. 15/2. 1931. Los Angeles, Univ. of California.)

SKALIKS.

Erik Rudberg, *Die K_α-Linien der leichten Elemente; Bemerkungen zu der Arbeit von Söderman*. (Vgl. C. 1931. I. 219.) Die Übereinstimmung der Resultate SÖDERMANS mit denen des Vf. (vgl. Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handl. [3] 7. Nr. 1 [1929]) ist nicht schlecht, sondern bemerkenswert gut, wenn die in der Arbeit des Vf. aufgeführten Endwerte benutzt werden. (Philos. Magazine [7] 11. 1248—50. Juni 1931. Swarthmore, Penna, Bartol Res. Lab.)

SKALIKS.

M. A. Valouch, *Über die Wellenlänge und Struktur der K-Absorptionskante von Kobalt*. Die Absorption wurde nach der Methode von DE BROGLIE untersucht. COOLIDGE-Röhre mit Cu-Antikathode, darauf W-Pulver. Absorbierendes Material: Al-Folie, mit Co elektroplattiert, ferner 0,5 mm dicke Schicht einer Lsg. von CoCl₂·6H₂O in W. bzw. A. — Die Wellenlänge der K-Absorptionskante des metall. Co ist 1604,4, für die alkoh. Lsg. 1602,6, für die wss. Lsg. 1602,2 XE. Die Differenz der beiden letzten Werte um 0,4 XE wird der verschiedenen Energie bei der Hydratation u. der Solvation

durch A. zugeschrieben. Eine Feinstruktur, für das Metall u. die Lsgg. verschieden, wurde beobachtet, aber nicht näher untersucht. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 205—15. April 1931. Prag, Univ., Physikal.-chem. Inst.) SKALIKS.

S. Frisch und R. de L. Kronig, *Kernmomente und Kernstruktur*. (Vgl. C. 1931. I. 14.) Es war früher angenommen worden, daß die Zahl I des Kernmoments ganzzahlig oder halbzahlig ist, je nachdem die Zahl aller Teilchen im Kern (also: Ordnungszahl) gerade oder ungerade ist. Dieser Regel widerspricht $I = 1$ für das N-Atom. Ferner sind nicht erklärlich $I = 0$ des Li^6 , $I = 1/2$ für einige Cd-Isotope, $I = 0$ für K, $I = 0$ für Ag, $I = 1$ für In. Die Ersatzformulierung für obige Regel: I ist ganzzahlig oder halbzahlig, je nachdem die Zahl der Protonen im Kern (also: Atomgewicht) geradzahlig oder ungeradzahlig ist, wird von K, Ag u. In widerlegt. — Alle bisher bekannten Elemente mit gerader Ordnungszahl u. geradem At.-Gew. haben den Wert $I = 0$, auch das noch unveröffentlichte Spektrum des Sr bestätigt dies. (Naturwiss. 19. 444. 22/5. 1931. Groningen, Natuurk. Lab. d. Rijks-Univ.) BEUTLER.

G. Occhialini, *Die photographische Messung der Wellenlänge der Spektrallinien*. Die zunächst nur für das sichtbare Gebiet anwendbare Meßmethode von A. OCCHIALINI (C. 1929. II. 1181) läßt sich auch auf Linien im Violetten übertragen, indem man durch eine in Grade eingeteilte Einstellungsvorr. die photograph. Platte der mit Mikrometer geregelten Verschiebung des Funkenbildes auf dem Spalt in gleichen Zeitabständen folgen läßt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 13. 45—46. 4/1. 1931.) R. K. MÜLLER.

W. H. J. Childs und R. Mecke, *Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600*. (Vgl. BABCOCK u. BIRGE, C. 1931. I. 3327. 3328.) Das Licht einer W-Punktlampe (7 Amp.) wurde im 6,4 m-Gitter (Dispersion 2,6 Å mm, Auflösung 80 000) durch Luftschichten von 13,7, 32,8 u. 62,35 m Länge bei 7600 Å photographiert, die Schwärzungen der Platten mit den O_2 -Absorptionslinien im Registrierphotometer bestimmt. Die Schwärzungskurve der Plattensorte (Neocyanin, mit NH_3 hypersensibilisiert) wurde durch Raster-Aufnahmen nach FRERICHS u. durch Spaltbreite-Variation bei den 13,7 m Luft-Spektrogrammen ermittelt u. dann auf die anderen Aufnahmen zwecks Berechnung der Intensitäten aus den Schwärzungen übertragen; die Genauigkeit wird auf 2% geschätzt. — Bei den größeren Luftschichten ist das LAMBERTSCHE Gesetz $I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$ nicht mehr für die starken Absorptionslinien erfüllt, obgleich bei 0,1 Å Auflösungsvermögen u. 0,06 Å Spaltbreite des Apparats schon recht günstige Bedingungen vorliegen. Es wird statt des oben angegebenen Längenverhältnisses ein scheinbares 13,7:29,8:44,1 m gefunden u. eine graph. Korrektionsmethode für die stärkeren Linien auf unendlich dünne Schicht angewendet. Die so gewonnenen Intensitäten der Linien — für die Gesamtabsorption wird die maximale Absorption eingesetzt — werden durch $C \cdot i \cdot e^{-E/kT}$ ausgedrückt, wo C ein innerhalb der Bande konstanter Faktor ist, i von den Rotationsquantenzahlen abhängt u. $e^{-E/kT}$ die BOLTZMANN-Verteilung der Rotationssterme der Energie E bei $T = 20^\circ$ im Grundzustand $^3\Sigma$ der Absorption darstellt. Die Division der (korrigierten) Intensitäten durch den BOLTZMANN-Faktor ergibt die Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zweige in Abhängigkeit vom Gesamtdrehimpuls J (Kerndrehimpuls K):

$$\begin{array}{l} R_1\text{-Zweig } (K = J - 1): i = 1/2 (J + 1/2) \\ R_2\text{-} \quad \quad (K = J \quad \quad): i = 1/2 (J - 1) \\ P_2\text{-} \quad \quad (K = J \quad \quad): i = 1/2 (J + 2) \\ P_3\text{-} \quad \quad (K = J + 1): i = 1/2 (J + 1/2) \end{array}$$

Diese Best. erfolgt rein experimentell; mit der Genauigkeit $\pm 2\%$ erweisen sich die Summenregeln für die oberen u. unteren Rotationsterme erfüllt. — Der absolute Wert der Absorption (im Faktor C) wird abgeschätzt, indem die gemessene Halbwertsbreite der registrierten Linien ($\Delta \nu_{1/2} = 0,45 \text{ cm}^{-1}$) in eine Fehlerkurve eingesetzt; so die Gesamtabsorption jeder Linie bestimmt wird u. alle Linien summiert werden. Die Bande umfaßt 90% der Gesamtabsorption $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$; die Absorption: $\Sigma \alpha_J = 4,8 \cdot 10^7$ (absol. Einheiten $\text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) ergibt in die Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeit eingeführt eine Lebensdauer von 7 sec für den metastabilen $^1\Sigma$ -Term, einen f-Wert von $0,4 \cdot 10^{-9}$ (Ersatzoscillatoren $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ pro Molekül).

Zu den Absorptionsaufnahmen der Acetylenbanden (vgl. C. 1930. II. 3372) wird die frühere Berechnung durch Korrektur der stärkeren Linien auf unendlich dünne Schicht (siehe oben) ergänzt. An Stelle des früher angegebenen Wertes $2,7 \pm 0,05$ des Intensitätsverhältnisses aufeinanderfolgender Linien in der C_2H_2 -Bande 7887 Å

wird so $(3,0(\pm 0,1):1)$ gewonnen. (Vgl. folg. Ref.) (Ztschr. Physik **68**. 344—61. 24/3. 1931. Heidelberg, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

R. Mecke und **W. H. J. Childs**, *Das Atomgewicht des Sauerstoffes. (Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen.)* (Vgl. vorst. Ref.) Um den Anschluß der massenspektroskop. bestimmten, auf das O-Isotop 16 bezogenen At.-Gew. an die chem. bestimmten, auf das Misch-Element O = 16 berechneten, zu sichern, wird das Mischungs-At.-Gew. des O gemessen, indem das Mischungsverhältnis $O^{16}:O^{18}:O^{17}$ untersucht wird. Dazu wird die Intensität von Spektrellinien von Moll. $O^{16}O^{16}$ mit $O^{16}O^{18}$ u. $O^{16}O^{17}$ verglichen. Ein Überblick über alle vorliegenden Messungen von Mischungsverhältnissen aus Intensitätsbest. wird gegeben. Die Konz. von 2 Isotopen im Verhältnis $x:y$ ergeben 3 Mol.-Arten im Mischungsverhältnis $x^2:2xy:y^2$; fällt bei einer Mol.-Art (z. B. $O^{16}O^{16}$) infolge der Symmetrie u. des fehlenden Kernspins die Hälfte der Linien aus, so werden deren Linien als doppelt so stark wie die des unsymm. Mol. ($O^{16}O^{18}$) angenommen; für $O^{18}O^{18}$ wird Intensitätswechsel 2:1 vermutet, so daß das Intensitätsverhältnis der Linien der 3 Mol.-Arten zu $2x^2:2xy:(1\pm\frac{1}{2})y^2$ folgt. — Die Messung des Mischungsverhältnisses erfordert die Intensitätsbestimmung im Unterschied 1:1000. Zur Überbrückung dieses nicht direkt der Messung zugänglichen Verhältnisses werden schwächere Linien von $O^{16}O^{16}$, nämlich (24) bis (34) aus dem P_2 -Zweig der A-Bande, mit ebenso starken des $O^{16}O^{18}$ von niedrigerer Rotation, $P_2(10)$ u. $P_2(22)$ bis $P_2(22)$ der A'-Bande, verglichen. Der Bezug aufeinander erfolgt mittels der in vorst. Ref. angegebenen Formeln, durch welche die Intensität in Abhängigkeit von der Gleichgewichtstemp. u. der Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion von J gewonnen wurde. Experimentell wird das Absorptionsspektrum der Banden bei niedrigem Sonnenstande im 6,5 m-Gitter mit 2,4 Å/mm Dispersion u. 100 000 Auflösungsvermögen photographiert u. mikrophotometr. ausgewertet. Die O_2 -Schicht der Atmosphäre wird 7,23 km hoch angenommen, eine Korrektur für die Linienform als Funktion der mit der Höhe abnehmenden Temp.- u. Druckbedingungen wird eingeführt. Die Temp.-Funktion wird ferner durch Vergleich der A ($0 \rightarrow 0$) mit der B ($0 \rightarrow 1$)-Bande kontrolliert, außerdem wird auf die Messungen der A-Bande in 13—65 m Luft (vorst. Ref.) bezogen. Insgesamt ergibt sich ein Mischungsverhältnis von $O^{16}:O^{18}:O^{17}$ zu $630 \pm 20:1:0,2$, daraus bei $O^{16} = 16,000$ als Normale das At.-Gew. des Sauerstoffgemisches zu $16,0035 \pm 0,0003$. Die Umrechnung massenspektroskop. auf chem. At.-Gew. wird durch die Gleichung: $A_{\text{mass.}} = A_{\text{chem.}} \cdot 1,00022$ erfolgen. (Ztschr. Physik **68**. 362—77. 24/3. 1931. Heidelberg, Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) BEUTLER.

Kiyoshi Murakawa, *Bemerkung zu den Funkenspektren des Chlors.* (Vgl. C. 1931. I. 1878.) In der dort beschriebenen Anordnung oder durch Entwickeln von Cl_2 aus $AlCl_3$ in einem Ansatz der Entladungsröhre wird die Unters. der Funkenspektren des Cl fortgeführt. *Cl III*: Erscheint bei größerer Funkenstrecke u. stärkerer Anregung, gleichzeitig treten im Spektrum Linien der Verunreinigungen C, O, Si u. H₂ auf. Neu klassifiziert werden 15 Linien 4695—3805 Å (vermessen schon von BLOCH) als Multiplett $3d^4P-4p^4P$ u. $-4p^4S$, ferner 14 Linien 2813—2469 Å als $4d^4P$, $4d^4D-4d^4F$, $4d^4D$ -Kombinationen. 8 neue Terme $4d^4D$, $4d^4F_{5,4,3,2}$ u. $3d^4P_{3,2,1}$, steigend von 80 378 bis 142 155 cm^{-1} , werden fixiert. — *Cl II*: Mit Stufengitter werden die Singulettlinien als einfach befunden, die Triplets nur als Doublets aufgelöst, gleich den anderen O-ähnlichen Linien, die auf 4S aufgebaut sind. 9 Linien von 5458—5423 Å werden als Multiplett $3d^5D_{0,1,2,3,4}-4p^5P_{1,2,3}$ identifiziert, ferner 5 Linien des Tripletsystems zwischen 5222—4569 Å ($^3P-^3S$) u. 5392,16 Å als $(^2D)4s^1P_1-(^2D)4p^1D_2$. Die frühere Bezeichnung s_1, s_2, s_3 wird gedeutet: $s_1 = (^2D)3d^3D_1$, $s_2 = (^2D)3d^3D_2$ u. $s_3 = (^2D)3d^3D_3$. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. **15**. 105—09. 15/2. 1931. Tokyo, Inst. of phys. and chem. Research.) BEUTLER.

E. Brody, **T. Millner** und **R. Schmid**, *Die Verschiebung der relativen Konzentration der paramagnetischen ($^2II_{1/2}$ -) und diamagnetischen ($^2II_{1/2}$ -) Moleküle in Stickoxydgas.* Im ersten Teil wird ausführlich dargestellt, daß die niedrigsten Terme des NO nach MULLIKEN $^2II_{1/2}$ u. 120,5 cm^{-1} darüber $^2II_{3/2}$ sind, von denen nach VAN VLECK der erste diamagnet., der zweite paramagnet. ist. AHARONI u. SCHERRER (C. 1930. I. 951) u. BITTER (C. 1930. I. 2698) hatten gezeigt, daß dementsprechend bei tiefer Temp. die Konz. des paramagnet. $^2II_{1/2}$ -Moll. u. damit die magnet. Suszeptibilität abnimmt. Im zweiten Teil wird diese Abnahme der $^2II_{1/2}$ -Terme im Verhältnis zu $^2II_{3/2}$ durch Licht-Absorptionsaufnahmen an der γ -Bande ($0 \rightarrow 0$) des NO verfolgt. NO im Quarzrohr wird mit H₂-Lampe bestrahlt u. das Absorptionsspektrum im

HILGER *E* 1-Quarzspektrographen in 10 Stdn. aufgenommen. Die Platten werden photometriert u. die Absorption durch Integration der Schwärzungskurve der Bandenköpfe gemessen, dann die Flächen für den Bandenkopf ${}^2II_{1/2}$ u. ${}^2II_{3/2}$ für $T = 80$, 200 u. 290° absol. verglichen. Die Berechnung erfolgt näherungsweise, für beide Terme werden gleiche statist. Gewichte eingesetzt. Es wird ein Konzentrationsverhältnis gefunden, das der Berechnung entspricht u. die schnelle Einstellung des therm. Gleichgewichts besonders bemerkt. (Ztschr. Physik **68**. 395—402. 24/3. 1931. Budapest, Techn. Hochsch., Inst. f. Exp.-Physik.)

BEUTLER.

Bengt Edlén, *Singulettis in den Zwei-Elektronenspektren BII, CIII, NIV und OV*. (Vgl. C. 1931. I. 3653.) In den Be-ähnlichen Spektren B II, C III, N IV u. O V wird eine Reihe neuer Linien gefunden, die teilweise eine Abänderung der von BOWEN u. MILLIKAN angegebenen Zuordnung bewirken. Es werden die tiefen Terme festgelegt (in cm^{-1}):

	$2s\ 2s\ 1S_0$	$2s\ 2p\ 1P_1$	$2p\ 2p\ 1D_2$	$2p\ 2p\ 1S_0$	$2s\ 3p\ 1P_1$
B II	194687	121291	92325	67027	50582
C III	386219	283868	240344	203700	127278
N IV	624300	493613	435424	388937	219776
O V	917439	758644	685720	629532	336611

Die aufgefundenen Linien entsprechen den Übergängen (in A):

	$2P-3D$	$2S-2P$	$2P-2D'$	$2P-2S'$	$2S-3P$	$2D'-3P$
B II	1378	1362	3452	1842	693	2395
C III	574	977	2297	1247	386	884
N IV	335	765	1724	955	247	463
O V	220	629	1371	744	172	286

Die Übergänge für den Sprung von 2 Elektronen gehorchen der Auswahlregel: $\Delta l_1 = \pm 1$, $\Delta l_2 = 0, \pm 2$. Anscheinend muß für $\Delta L = \pm 1$ auch $\Delta l_1 = \pm 1$, $\Delta l_2 = 0$ gelten. Die entsprechenden Übergänge wurden im Triplettssystem nicht gefunden; auch die Interkombinationslinien fehlen. (Nature **127**. 744. 16/5. 1931. Uppsala, Physikal. Lab. d. Univ.)

BEUTLER.

M. J. Druyvesteyn und **N. Warmoltz**, *Photometrie des Neonglimmlichtes*. Die Gesamt-Lichtstärke einer Ne-Glimmlampe wurde mit Flimmer- oder Würfelphotometer visuell in Abhängigkeit von Stromstärke, Brennspannung, Ne-Druck u. Ar- oder auch He-Zusatz zum Ne bestimmt. Die Kathode bestand aus einer flachen matten, auf der Rückseite isolierten Fe- oder Ni-Platte von 3,4 oder 16,7 cm^2 Oberfläche, die Anode aus einem wenige mm vor dieser angebrachten Ring. Vergleichsweise war die Kathode mit CsO_2 -Cs bedeckt. Ergebnisse: Bis zu 285 V ist die Lichtstärke unabhängig vom Kathodenfall, ziemlich unabhängig vom Gasdruck (2—14 mm), direkt proportional der Stromstärke. In Richtung senkrecht zur Kathode werden 15 internat. Kerzen pro 1 Amp. (nicht pro Watt!) emittiert (bei 4,4 mm Ne-Druck). Deutung: Im CROOKESSCHEN Dunkelraum werden die aus der Kathode austretenden Elektronen zu Spannungen beschleunigt, die wesentlich Ionisierung veranlassen. Nur langsamere Elektronen (bei 30—40 V) werden die oberen Niveaus der rotgelben Ne-Linien gemäß deren Anregungsfunktionen in größerer Ausbeute bewirken, diese Elektronen entstehen durch Ionisierung im CROOKESSCHEN Dunkelraum oder im Glimmlicht. So ist der Strom der 25 V-Elektronen — u. damit die Lichtintensität — unabhängig vom Kathodenfall. In $\text{Ne} + > 0,05\%$ Ar ist die Lichtstärke unabhängig vom Gasdruck; die metastabilen Ne-Atome werden zur Ar-Ionisierung verbraucht. In reinem Ne nimmt die Lichtstärke mit dem Gasdruck zu — infolge der Anregung der rot-gelben Linien durch Elektronenstoß auf die metastabilen Ne-Atome. Das Licht kommt nur in sehr geringem Maße durch Rekombination zustande. — Bei Spannungen über 285 V werden die Erscheinungen komplizierter. Zusatz von He bis zu 50% zu Ne erhöht die Lichtintensität bei Drucken unter 10 mm für gleiche Stromstärke beträchtlich. Die Winkelabhängigkeit des von der Kathode emittierten Lichts wird besonders untersucht. (Ztschr. Physik **68**. 378—94. 24/3. 1931. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIPS Gloeilamp.-Fabr.)

BEUTLER.

W. Steubing, *Über den Effekt von gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern auf die Balmerlinien des Wasserstoffs*. Vortrag über die C. 1931. I. 744

referierten Ergebnisse. (Physikal. Ztschr. **32**. 290. 1/4. 1931. Breslau, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

Walter Meidinger, *Messungen im Bogenspektrum des Rheniums*. (Vgl. SCHOBER u. BIRKE, C. 1931. I. 2436 u. W. F. MEGGERS, C. 1931. I. 3332.) Die untere Kohle (Anode) eines Lichtbogens aus „Reinkohlen“ wird ausgebohrt u. mit Re-Pulver beschickt, der Bogen mit 110 V Gleichstrom bei 3–4 Amp. betrieben. Der mittlere Teil wird durch Quarzlinse auf den Spalt eines Quarz- oder Glasspektrographen abgebildet u. mit 10–30 Å pro mm Dispersion aufgenommen. Vermessung gegen Fe-Linien, die in analoger Anordnung mit Fe-Pulver erzeugt werden, auf $\pm 0,1$ Å genau. In Tabellen werden die Wellenlängen u. Intensitäten der Re-Linien nebst den benachbarten Fe-Linien angegeben, die zur Wellenlängenmessung dienen. Zwischen 3482 u. 2595 Å werden ca. 200, zwischen 4047 u. 6162 Å werden 30 Linien verzeichnet. Das Gebiet 3480–4045 Å wurde wegen der Banden des Kohlebogens ausgelassen. Die Aufnahmen im gesamten Bereich sind mit Wellenlängenangabe der stärkeren Re- u. Fe-Linien in Reproduktion gegeben. Als „letzte Linien“ werden 3464,85; 3460,35 u. 3451,85 Å bezeichnet, außerdem sind „sehr stark“ 4257,75; 4513,0 u. 4889,1 Å. (Ztschr. Physik **68**. 331–43. 24/3. 1931. Berlin-Charlottenburg, Physik. Techn. Reichsanstalt.) BEUTLER.

V. Kondratjew, *Über die Existenz eines 2-voltigen Terms des Quecksilberatoms*. (Vgl. C. 1931. I. 2437.) Auf Grund der dort angeführten Bindungswärmen für $\text{Hg} + \text{X} = \text{HgX}$ u. $\text{HgX} + \text{X} = \text{HgX}_2$, worin $\text{X} = \text{Cl}$, Br oder J ist, wird folgende Überlegung angestellt: Die beiden Halogenatome seien bindungsmäßig mit der gleichen Energie ans Hg geknüpft. Zur Bindung des ersten werden das Hg-Atom aus dem valenzlosen 1S_0 -Grundzustand in einen hypothet. 2 V Triplett-Term angeregt. Bei Berechnung des therm. Wertes werde deshalb die Differenz Bindungswärme minus Anregungsenergie gefunden. Auch das HgH werde nicht durch Polarisationskräfte zusammengehalten, sondern der hypothet. 2 V-Term ergebe „echte“ Bindung, für die 52 kcal (2,25 V) in Übereinstimmung mit der neu abgeschätzten Dissoziationswärme des HgH^+ (nach Aufnahmen von HORI, C. 1930. I. 3748) angenommen werden. Diese Analogie sei erlaubt, da die Bindungswärme von O_2 zum O_2^+ u. vom N_2 zum N_2^+ sich nur wenig ändere. (Physikal. Ztschr. **32**. 288–89. 1/4. 1931. Leningrad, Physik. techn. Staats-Inst.) BEUTLER.

A. K. Dutta und **M. N. Saha**, *Absorptionsspektren der gesättigten Chloride von mehrwertigen Elementen*. Die gasförmigen Verb. CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 u. SnCl_4 zeigen Absorptionskontinua von einer langwelligen Grenze nach Ultraviolett. Die langwellige Grenze wird als Energie gedeutet, die ein Cl-Atom vom Rest abdissoziiert, so daß $M \cdot h\nu = Q/4$, wobei $M + 4\text{Cl}_4 = \text{MCl}_4 + Q$. So wird die Bildungswärme von SnCl_4 aus den Atomen zu 306 kcal berechnet, der Absorptionsgrenze 3860 Å entspricht 74 kcal ($\sim 1/4 \cdot 306$). Im CCl_4 beginnt die Absorption bei 2400 Å (118 kcal); Q betrage 464 kcal (Verdampfungswärme des C zu 282 kcal angenommen!). Der Prozeß der Dissoziation des Cl wird als Transport eines Elektrons von gebundenen Cl^- zum Zentralatom gedeutet. Für andere Chloride (Mg, Al) sei diese Beziehung auch erfüllt, sie gelte nicht für HgCl_2 , weil Atombindung des Cl, nicht Ionenbindung vorhanden sei. (Nature **127**. 625–26. 25/4. 1931. Allahabad, Physic. Lab. d. Univ.) BEUTLER.

H. Hulubei und **Y. Cauchois**, *Eine einfache und lichtstarke Anordnung zum Studium des Ramaneffektes*. Es wird eine neue Anordnung zur Unters. des Raman-effektes beschrieben. Die Hg-Lampe befindet sich in einem zylindroparabol. Spiegel u. sendet paralleles Licht nach oben. Darauf befindet sich ein Deckel mit kreisrunder Öffnung, auf die ein innen polierter Kegelstumpf, dessen Erzeugende unter 45° zur Senkrechten geneigt sind, gesetzt wird. In der Achse des Kegelstumpfes befindet sich das zylindr. Versuchsrohr, dessen Boden geschwärzt ist. Die Einstrahlung erfolgt also senkrecht zur Achse des Versuchsrohres, das Streulicht tritt achsial aus u. kann nach Passieren einer geeigneten Ringblende mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas auf den Spalt des Spektrographen geworfen werden. Mit einer Hg-Lampe von 75 Watt, einem Spektrographen $F:5$ u. der Brennweite 248 mm sowie der Dispersion $C - F = 2^\circ 12'$ u. 0,02 mm Spaltbreite konnte mit 10 ccm Toluol in 15 Min. ein brauchbares Ramanpektrum erhalten werden. Kalkspatpulver lieferten bei 0,01 mm Spalt in $3/4$ Std. ein hinreichend durchexponiertes Spektrum. Einzelne Krystalle, sowie amorphe Körper lassen sich mit dieser Anordnung sehr bequem untersuchen. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 935–37. 20/4. 1931.) DADIEU.

J. Plotnikow und S. Nishigishi, *Über eigenartige periodische Erscheinungen bei Alkohol-, Wasser- und anderen Mischungen, nach der Lichtstreuungsmethode untersucht*. Es wird der von PLOTNIKOW (vgl. C. 1930. II. 251) entdeckte „longitudinale Lichtstreuungseffekt“ in wss. Lsgg. von Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton, Glycerin, Formaldehyd in verschiedenen Salz- u. Säurelsgg. sowie in Rohrzuckerlsgg. studiert. Amplituden u. Wellenzahl der Perioden erweisen sich als eine Funktion der Temp. u. Konz. Besonders charakterist. Erscheinungen ergeben sich bei reinem W., wo mit steigender Temp. die Amplituden kleiner werden. Zwischen 44 u. 28° erhöht die Streuung eine charakterist. Änderung, indem ziemlich scharfe Ringe auftreten. Es wird versucht, die period. Erscheinungen durch das Vorhandensein verschieden großer Molekülkomplexe, die sich im dynam. Gleichgewicht befinden, d. h. deren Größe ständig wechselt, zu erklären. Schließlich wird auf die biolog. Bedeutung der Erscheinung hingewiesen. (Physikal. Ztschr. **32**. 434—44. 1/6. 1931. Agram, Univ.)

DADIEU.

R. de Malleman und P. Gabiano, *Änderung des spezifischen magnetischen Drehvermögens beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand*. (Vgl. C. 1931. I. 2439.) Vff. weisen für Pentan, Hexan, Äthyl-, Propyl- u. Isopropylchlorid, Äthyl- u. Propylbromid, Methyl- u. Äthyljodid, Chlf., CCl₄, Bzl. u. CS₂ nach, daß das Verhältnis der spezif. magnet. Drehvermögen im gasförmigen u. im fl. Zustand gleich $9n/(n^2 + 2)^2$ (n = Brechungsquotient) ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 487—89. 23/2. 1931.)

LORENZ.

W. Büniger und W. Flechsig, *Über die Beeinflussung der Phosphoreszenzemission durch Licht*. (Vgl. auch C. 1931. I. 575.) Die Alkalihalogenidphosphore zeigen ebenfalls Ausleuchtung u. Tilgung. Es muß daher allgemein den Erscheinungen ein einfacher Vorgang zugrunde liegen, als ihn LENARD, ausgehend von dem komplizierten Bau der Sulfidphosphorzentren angenommen hat. Es wird ein einfaches Schema diskreter, stabiler Energiestufen für die Vorgänge der Ausleuchtung u. Tilgung angegeben, u. Verss. werden erwähnt, diese Energiestufen mittels opt. Absorptionsbanden nachzuweisen. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen **1930**. 308—14.) SKALIKS.

G. K. Rollefson und J. E. Booher, *Das Absorptionsspektrum und die photochemische Zersetzung von Jodwasserstoffsäure*. Nach Literaturangaben absorbiert HJ Licht nur bei Wellenlängen < 3340 Å. Verss. der Vff. zeigten, daß die Absorption sich viel weiter ins langwellige Gebiet erstreckt; die „Grenze“ für die eben noch nachweisbare Absorption erstreckt sich um so mehr ins langwellige Gebiet, je höher der Druck ist, am weitesten in der Fl. sicher nachweisbar war die Absorption bis zu 4000 Å. Nach den thermochem. Daten liegt die Absorptionsgrenze für die Dissoziation in H + J* bei 3120 Å; die kontinuierliche Absorption bei größeren Wellenlängen muß also den Zerfall in 2 n. Atome betreffen, bei kürzeren wird dagegen ein angeregtes J-Atom gebildet. Es liegen danach ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Alkalihalogeniden, nur daß dort den beiden Arten des Zerfalls zwei Maxima der Absorption entsprechen. Solche findet man hier nicht, was Vff. durch eine Betrachtung der wahrscheinlichen Potentialkurven plausibel zu machen versuchen. Als Mechanismus für die photochem. Zers. ergibt sich demnach: $HJ + h\nu = H + J$ oder J^* ; $H + HJ = H_2 + HJ$; $J + J = J_2$. Da die Jodatome nicht an der Rk. teilnehmen, ist es gleich, ob sie im angeregten Zustande auftreten oder nicht. — Besondere Verss. zeigen, daß J₂ die Rk. nicht sensibilisiert u. daß nur Licht, dessen Wellenlänge < 4050 Å ist, photochem. wirksam ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 1728—32. Mai 1931. Berkeley [Cal.], Univ. of California.)

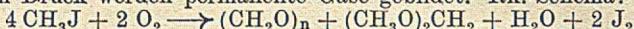
KLEMM.

John Reginald Bates und Robert Spence, *Die Oxydation freier Alkylgruppen. Photochemische Oxydation von gasförmigem Methyljodid*. Ausführliche Arbeit von C. 1931. I. 1883. Ein Quarzylinder von 50 mm Durchmesser u. 130 mm Höhe wird durch die plangeschliffene Bodenfläche mit Hg-Bogenlampe bestrahlt, der Mantel ist mit einem Eis-H₂O-Thermostaten umgeben, um das Fenster beschlagfrei zu halten. Gefüllt wird mit Methyljodid, das im Vakuum destilliert ist, u. in vielen Verss. zusätzlich mit O₂. Die Lichtabsorption wird durch Monochloressigsäure-Zers. gemessen, die entweder im Gefäß selbst oder hinter diesem in 1 cm tiefer Zelle vorgenommen wird; daraus Umrechnung auf absorbierte Quanten. Die Rk. des Methyljodids wird mit Hg-Manometer am Druckabfall verfolgt, nach Ablauf der Rk. Unters. der Prodd. durch Best. des nichtkondensierbaren Gases u. Fraktionierung, Analyse u. Titration des Restes.

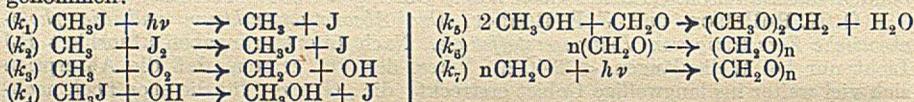
Zersetzung des Methyljodids im Licht: Sofort nach Beginn (bis 0,5 Min.) ergibt

die Bestrahlung einen Druckanstieg, ähnlich dem BUDDÉ-Effekt in Cl_2 , der bis 100 mm dem Druck proportional ca. 2% beträgt, dann geringer wird. 80 mm CH_3J ergaben in 6 Stdn. einen Druckabfall von insgesamt 5,5 mm; unkondensierbares Gas waren 10 mm entstanden, J_2 äquivalent zu 1,4 mm gebildet. Deutung: Das kontinuierliche Spektrum unter 3000 Å wird als Zers. $\text{CH}_3\text{J} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{J}$ gedeutet; alle Hg-Linien in diesem Gebiet seien wirksam, so daß $-d[\text{CH}_3\text{J}]/dt = J(1 - e^{-(\text{CH}_3\text{J})\alpha})$ ist, worin J die Summe der Intensitäten der Hg-Linien, $[\text{CH}_3\text{J}]$ die Konz. u. α die Absorptionskonstante für die Gefäßlänge bedeuten. Die Jodatome werden an der Wand absorbiert, rekombinieren dort. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ sei an der Wand selten, wegen der Jodsicht. Im wesentlichen werde CH_3J zurückgebildet durch Dreierstoß- (u. Wand-)Rk. $\text{J} + \text{CH}_3$ u. Gasrk. $\text{CH}_3 + \text{J}_2$. Quantenausbeute 0,02. Nur wenig permanente Gas wird gebildet; die Diskussion aller Rk.-Möglichkeiten ergibt, daß $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ nur bei 10^6 Stößen einmal abläuft (aus Verss. mit Zusatz von H_2 zu bestrahltem CH_3J).

Reaktion des Methyljodids mit Sauerstoff im Licht. Der Zusatz von O_2 in vergleichbarer Menge zu CH_3J steigert den Druckabfall im Licht auf das ca. 100-fache: ca. 6 mm pro Min. BUDDÉ-Effekt ist ebenfalls vorhanden. J_2 wird am Zylindermantel ausgefroren, soweit es 0,03 mm (Sättigungsdruck 0°) übersteigt. Die übrigen Oxydationsprodd. sind J-frei. 100 mm $\text{CH}_3\text{J} + 100$ mm O_2 ergeben nach 200 Min. Verschwinden des sämtlichen CH_3J (14,24 g); gebildet: 14,02 g J_2 ; 3,29 g $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$; 3,47 g $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Nur zu 4 mm Druck werden permanente Gase gebildet. Rk.-Schema:



In besonderen Verss. wurde festgestellt: Gasförmiges Formaldehyd polymerisiert bei 0° unter Einfluß der Bestrahlung schnell; besonders wenn gasförmiger Methylalkohol zugegen ist. CH_2O kondensiert mit CH_3OH im Dunkeln schon bei 0° schnell zu Methylal u. H_2O . — Die Quantenausbeute der CH_3J -Oxydation beträgt 2. Die Druckabnahme der Mischung wird in Abhängigkeit der Drucke der Komponenten in Tabellen u. Kurven wiedergegeben; sie ist der Lichtintensität direkt proportional. Deutung: Es wird als Rk.-Folge mit den Geschwindigkeitskonstanten (k) angenommen:



Die Druckabnahme berechnet sich formelmäßig u. liefert die Konstanten, in guter Übereinstimmung mit den Einzelmessungen

$$-\frac{dP}{dt} = K \frac{k_1 \cdot A[\text{O}_2] \cdot k_3}{[\text{J}_2] \cdot k_2 + [\text{O}_2] k_3}; \quad k_1 \sim 1; \quad -\frac{dP}{dt} = \frac{K(1 - e^{-0,047[\text{CH}_3\text{J}]}) \cdot \text{O}_2}{12,3 + [\text{O}_2]}$$

Da $k_2/k_3 = 410$, verläuft auf jeden erfolgreichen Stoß ($\text{CH}_3 + \text{J}_2$) nur einer von 400 ($\text{CH}_3 + \text{O}_2$) günstig, obgleich $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ exotherm gebildet werden kann. Die Annahme der Bildung von Peroxyd nach $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ im Dreierstoß wird durch Unters. des Einflusses von N_2 -Zusatz widerlegt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1689—1704. Mai 1931. Princeton, Univ., Frick Chem. Lab.) BEUTLER.

G. Mezzadrolì, I. Die Bildung von Formaldehyd und von Zuckern durch Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die Bicarbonate der Alkalien und Erdalkalien. — II. Einfluß des metallischen Magnesiums auf die Bildung von Formaldehyd und Zuckern bei Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Calciumbicarbonatlösungen. — III. Einfluß der aktiven Kohlen und des Zinks auf die Bildung von komplexen Aldehyden und von Zuckern aus Kaliumbicarbonat in Lösung unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen. (Chemia 7. 424—35. Okt. 1930. Bologna, Univ. — C. 1928. I. 674. 1929. I. 1920. II. 413.) R. K. MÜLLER.

Kirsten Newbury und Frances Lemery, Der photoelektrische Effekt eines mit Bariumoxyd bedeckten Platindrahtes. (Vgl. auch C. 1930. I. 1598.) Die vorliegenden Resultate über den Einfluß von Feld u. Temp. auf die Elektronenemission sind nicht übereinstimmend, daher wurde eine neue Unters. vorgenommen. App. u. Arbeitsverf. sind kurz beschrieben. — Mit zunehmendem Feld wächst der Photostrom bis zu einem Sättigungswert bei 13 Volt. Ein Maximum tritt nicht auf. Bei konstanter Spannung (nahe dem Sättigungswert) wächst der Photostrom mit zunehmender Temp. bis 1000° u. fällt dann bei weiter steigender Temp. rasch ab. Die langwellige Grenze des Effektes ist nicht größer als 4046 Å. (Journ. opt. Soc. America 21. 276—81. Mai 1931. Seattle, Univ. of Washington.) SKALIKS.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Charles P. Smyth und Ralph W. Dornie, *Die Änderung des elektrischen Moments mit der Temperatur.* (Vgl. C. 1931. I. 2847.) Es wird die Frage untersucht, wie die Temp.-Abhängigkeit bei solchen Moll. ist, deren Partialmomente durch Rotation in wechselnde Stellung zueinander kommen können. Das Moment von *Äthylacetat* ändert sich zwischen -70 u. $+30^\circ$ (in Heptan gemessen) nicht. Das Moment von *Äthylenchlorid* wächst von 1,07 auf $1,41 \cdot 10^{-18}$ (vgl. auch MEYER, C. 1930. II. 1342. 2235); in ähnlicher Weise steigt das Moment von *Äthylenchlorbromid* von 0,92 (-50°) auf $1,19 \cdot 10^{-18}$ (30°). Offenbar stellt sich, wie MEYER annimmt, bei tiefen Temp. eine bevorzugte Anordnung mit kleinem Moment ein, während die zunehmende Rotation bei steigender Temp. zu einem höheren Mittelwert führt. Das Moment von *Diäthylsuccinat* (in Kerosin) steigt von 2,01 (0°) auf $2,47 \cdot 10^{-18}$ (180°); der letztgenannte Wert entspricht den Momenten der Ester der übrigen Säuren dieser Reihe. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2005—06. Mai 1931. Princeton, New Jersey, Princeton Univ.) KLEMM.

W. Hubmann, *Über die Stromleitung in dünnen Glasschichten bei hohen Feldstärken.* Glasblättchen von 0,85 bis 4μ Dicke wurden zwischen Hg-Elektroden einer langen Beanspruchung bei 25° durch hohe konstante Feldstärken von rund 10^6 V/cm unterworfen. Der zeitliche Verlauf des Stromes u. der Zusammenhang zwischen Strom u. Spannung wurde beobachtet. Gewöhnliches *Gerätéglass* unbekannter Zus. u. *Jenaer Glas 1447/3* zeigten gleiches Verh. — 3 Gebiete der Stromzeitkurven: 1. Anlaufvorgang, vom Beginn des Einschaltens bis zum Übergang in die stetig abfallende Kurve; 2. der n. Verlauf, zeitlich am weitesten ausgedehnt; 3. Erscheinungen nach langer Beanspruchung. — Die Kurve des 2. Gebietes ergibt, daß die zur Erzielung einer bestimmten Formierung $J_1/J_2 = n$ nötige Ladung nahezu konstant bleibt. Lösliche Elektroden verhindern den Bzw. verzögern den Abfall des Stromes. Bei Spannungsänderungen versagt das Superpositionsgesetz; ein nennenswerter reversibler Ladestrom ist nicht zu beobachten. Die Formierungsladungen wachsen angenähert proportional mit der Schichtdicke. Erhöhung der Feldstärke beschleunigt nur den Vorgang, doch bleiben die Formierungsladungen erhalten. Längere Beanspruchung führt zu Zers. u. schließlich zum Durchbruch des Glases. Durch Kommutieren kann die Polarisation nicht rückgängig gemacht werden. Wird nach längerer oder kürzerer Beanspruchung plötzlich kommutiert, so erfolgt nach Sekunden oder Minuten Durchschlag. Tagelanges Kurzschließen der Probe, Erhitzen, wesentliche Erniedrigung der Spannung verzögern höchstens den Durchschlag. — Bei *Gerätéglass* geht dem Abfall des Stromes ein Anstieg voraus; eine Erklärung dafür fehlt. — Der Zusammenhang zwischen Strom u. Spannung läßt sich, abweichend vom OHmschen Gesetz, in guter Übereinstimmung mit früheren Unters. durch Exponentialfunktionen (POOLE) darstellen. Die Feldstärkenabhängigkeit des Widerstandes bleibt auch während u. nach der Beanspruchung erhalten, sobald ein Gleichgewichtszustand sich eingestellt hat. — Die Erscheinungen werden durch Elektrolyse des Glases u. Wrkg. von Raumladungen erklärt. (Ann. Physik [5] 9. 733—55. 28/5. 1931. München, Elektr. Phys. Lab. d. Techn. Hochschule.) SKALIKS.

Karl Becker, *Der Einfluß chemischer und chemisch-physikalischer Vorgänge an der Oberfläche hochschmelzender Metalle auf die glühelektrischen Eigenschaften.* (Zur Deutung der die Thermoelektronenemission beeinflussenden Wirkung monoatomarer Schichten.) Die Vorgänge an der Oberfläche eines hochschmelzenden Metalls bei höherer Temp. in einer Gas- oder Dampfatosphäre, welche die Elektronenemission des Metalls beeinflussen, werden an Hand der vorhandenen Literatur nach folgenden Gesichtspunkten geordnet. 1. Die Fremdatome dringen in das Metallgitter ein, ohne mit dem Metall selbst eine chem. definierte Verb. zu bilden. In dem aufgelockerten Metallgitter zerfallen sie in positive Kerne u. freie Elektronen. Solcherart mit Fremdatomen beladene Metalle mit einer hohen Elektronenkonz. im Innern haben eine stärkere Elektronenemission als reine Metalle. Beispiele hierfür sind Pt-H₂, Ta-H₂, Pd-H₂. 2. Die Fremdatome werden oberflächlich von dem Metall unter Ausbildung einer elektr. Doppelschicht adsorbiert, wobei infolge des elektronegativen Charakters der Fremdatome die negative Seite der Doppelschicht von der Metalloberfläche abgewendet ist. Dadurch wird die Austrittsarbeit vergrößert. Bei größerer Konz. der Fremdatome im Bereich der Wirkungssphäre der Metalloberfläche treten diese mit dem Metall unter Bldg. definierter chem. Verbb. in Rk. Da aber bei einer chem. Verb. zwischen einem gut u. einem weniger gut emittierenden Element die Emission des Rk.-Prod.

schlechter ist als des gut emittierenden reinen Metalls, ist in beiden Fällen eine Verschlechterung der Elektronenemission zu erwarten. Beispiele hierfür sind W-N₂, Ta-N₂, Zr-N₂, Hf-N₂, W-P. Bei W-J u. Pt-J sind die Verhältnisse nicht vollständig geklärt. 3. Die Fremdatome werden von dem Metall oberflächlich unter Ausbildung einer elektr. Doppelschicht adsorbiert, deren positive Ladung nach außen zeigt. Die Austrittsarbeit wird dadurch verkleinert u. mithin die Elektronenemission erhöht. Dabei ist ein Optimum der Emission vorhanden, wenn die Besetzungsdichte der Fremdatome einer annähernd einatomaren Schicht entspricht. Beispiele hierfür sind W-Cs, W-Rb, W-K, W-Ba, Mo-K, Ta-K, W-Th, Mo-Th, W-Zr, Mo-Zr, sowie W-seltene Erdmetalle. Vermutlich gehört auch W-H₂ in diese Gruppe, da sich in diesem Fall, wo der Wasserstoff nicht von dem Metall okkludiert wird, der Wasserstoff offenbar als elektropositives Element wirkt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Fremdatome aus der Gasphase auf dem Trägermetall niedergeschlagen werden oder ob sie durch Reaktion zwischen dem Trägermetall u. einem in ihnen vorhandenen Oxyd entstehen u. durch Diffusion an die Oberfläche des Trägermetalls gelangen. Dabei haben die chem. Eig. des Trägermetalls u. die chem. Eig. des aktivierenden Metalls eine maßgebende Bedeutung auf die Elektronenemission des ganzen Systems Trägermetall — aktivierendes Metall. 4. Es sind zwei Arten von Fremdatomen auf der Metalloberfläche adsorbiert. Eine Schicht von elektronegativen Atomen, welche wieder wie im Fall 2 eine elektr. Doppelschicht auf der Oberfläche des Trägermetalls bilden, deren negative Seite von dem Metall abgewendet ist. Auf diese Zwischenschicht bildet sich eine neue Schicht von elektropositiven Elementen in monoatomarer Besetzung aus, welche von der Zwischenschicht fest angezogen wird u. deren Atome dadurch eine Deformation erfahren. Dadurch wird gegen die in 3. besprochenen Verhältnisse die Austrittsarbeit der ganzen Schicht noch weiter verringert u. damit die Elektronenemission noch weiter erhöht. Beispiele hierfür sind W-O₂-Cs, W-O₂-K, W-O₂-Rb, W-O₂-Ba, W-N₂-Cs, W-N₂-Th. (Physikal. Ztschr. 32. 489—507. 1/7. 1931.) K. BECKER.

Martin Kilpatrick jr. und Elwyn F. Chase, *Die elektrometrische und katalytische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Die mittleren Aktivitätskoeffizienten von Benzoesäure in Kaliumchloridlösungen.* Vff. bestimmen die [H⁺] einer Reihe von Benzoat-Benzoesäure-Puffern elektrometr. u. katalyt. Für die elektrometr. Best. wurde das Prinzip von BRÖNSTEDT angewandt, daß der Aktivitätskoeffizient von in geringer Menge vorhandenen Stoffen in konz. Salzlsgg. unabhängig von ihrer Konz. ist. Benutzte man also verd. HCl-Lsgg. in starken KCl-Lsgg., so konnte man annehmen, daß der Aktivitätskoeffizient von H⁺ konstant ist u. man erhielt unter Annahme von 100% ig. Dissoziation Standardlsgg. von bekanntem p_H. Die p_H-Werte der Pufferlsgg. erhielt man dann aus der EK. folgender Ketten: Pt | Chinhydron, c HCl + (m - c) KCl | gesätt. KCl | (m - b) KCl + b Na-Benzooat gesätt. mit Benzoesäure, Chinhydron | Pt. — Für die katalyt. Best. wurde die Hydrolyse von Diäthylacetal benutzt. Den Salzeffekt konnte man bei 25° nicht bestimmen, weil bei dieser Temp. die Rkk. schon bei geringen Konz. an HCl zu schnell geht. Man bestimmte daher den Salzeffekt bei 0° u. den Temp.-Koeff., der vermutlich unabhängig von der Konz. ist, u. erhielt so das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeit zum p_H für verschiedene Salzkonz. bei 25°. Mit diesen Werten wurde der p_H der Pufferlsgg. bestimmt. Die katalyt. u. elektrometr. bestimmten Werte stimmen sehr gut überein. — Schließlich wird der mittlere Aktivitätskoeffizient der Benzoesäureionen in KCl-Lsgg. berechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1732—44. Mai 1931. Philadelphia, Penns., Univ. of Pennsylvania.) KLEMM.

H. H. Potter, *Beziehung zwischen elektrischem Widerstand und magnetischer Feldstärke.* Die Verss. von GERLACH u. SCHNEIDERHAN (C. 1930. II. 3251) werden wiederholt u. deren Ergebnisse bestätigt. (Nature 127. 555—56. 11/4. 1931. Bristol. LOR.)

P. W. Selwood, *Deformation von Elektronenschalen.* III. *Die magnetische Suszeptibilität von Neodymnitrat.* (II. vgl. C. 1931. I. 897.) Nach einer Modifikation der QUINCKESchen Steighöhenmethode wird die Suszeptibilität von Nd(NO₃)₃ in 0,3 bis 3-mol. wss. Lsg. gemessen. Die χ-Werte fallen für diesen Konz.-Bereich um etwas mehr als 2% Vf. bringt dies in Zusammenhang mit der geringen Verschiebung der Absorptionslinien u. der Änderung der Mol.-Refr. mit Änderung der Konz. Es werden, da eine exakte Theorie noch nicht zu geben ist, einige mehr allgemeine Bemerkungen über das „innere Feld“ gemacht, das dem Θ des WEISSschen Gesetzes $\chi = c/(T - \Theta)$ entspricht. — Zur Herst. der Nitratlsg. wird durch Erhitzen auf 250° unter vermindertem Druck wasserfreies Nitrat hergestellt. Dieses löst sich klar in

W. u. A. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 1799—1805. Mai 1931. Princeton, New Jersey, Princeton Univ.) KLEMM.

C. A. Durruty, *Anwendungen der Thermodynamik in der physikalischen Chemie*. III. (II. vgl. C. 1931. I. 429.) Thermodynam. Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. (Chemia **7**. 436—38. Okt. 1931.) R. K. MÜLLER.

W. Heuse und J. Otto, *Eine neue gasthermometrische Bestimmung von Fixpunkten unterhalb 0° in Verbindung mit Tensions- und Widerstandsthermometern*. Das Gasthermometer, das zur Best. der Spannungs- u. Ausdehnungskoeffizienten von Gasen benutzt war, dient mit Heliumfüllung zur Best. der *Erstarrungstemp. von Quecksilber* ($-38,832^{\circ}$), der n. *Sublimationstemp. von Kohlendioxyd* ($-78,483 \pm 0,002^{\circ}$), des n. *Kp. von Sauerstoff* ($-182,962 \pm 0,001^{\circ}$) u. von *Wasserstoff* ($-252,780 \pm 0,001^{\circ}$). Zwei Pt-Widerstandsthermometer werden an die 4 Festpunkte angeschlossen. Die älteren Messungen werden aufgeführt u. diskutiert. Der App. besteht ganz aus Glas (59^{mm} läßt sich mit 16^{mm}, dies mit gewöhnlichem Thüringer Glas verschmelzen!). Ein mitbenutztes Tensionsthermometer wird durch Anbringung eines Vakuummantels verbessert. In dem Gasthermometer ist der schädliche Raum 0,33 ccm, das Hauptgefäß 121 ccm. Der Spannungscoeffizient von He wird zu 0,0036606, der Ausdehnungscoeffizient zu 0,0036585 angenommen. Beim F. des Hg ist die „gesetzliche“ Temp. $0,033^{\circ}$ tiefer als die thermodynam., beim Sublimationspunkt von CO₂ um $0,046^{\circ}$. (Ann. Physik [5] **9**. 486—504. 7/5. 1931. P. T. R. Charlottenburg.) W. A. ROTH.

Elizabeth W. Aldrich und Dale W. Querfeld, *Gefrier- und Siedepunkte in dem ternären System Äthanol-Methanol-Wasser*. Es besteht die Möglichkeit, daß ternäre Gemische A.-Methanol-W. für die Kälteindustrie geeigneter sind als binäre Gemische mit W. Die Kpp.₇₆₀ werden über das ganze ternäre Feld bestimmt, die Gefrierpunkte bis zu $50-70^{\circ}/_{0}$ an beiden Alkoholen. Herst. der Lsgg. nach Vol.-% bei $15,6^{\circ}$. E. u. F. der Lsgg. differieren meist um ca. 1° . Die Gefrierpunkte sind eine lineare Funktion der Gesamtkonz. an Alkohol (Tabelle u. Diagramm vgl. Original). Die Kpp. werden in einem COTTRELLSchen App. mit elektr. Heizung bestimmt. In dem System W.-A. scheint bei ca. -48° u. gleichmolarer Zus. ein Kryohydrat aufzutreten. Methanol erniedrigt den Gefrierpunkt stärker als A. Bei größerem Geh. an A. ist mehr an beiden Alkoholen nötig, um eine gewisse Gefrierpunktserniedrigung zu erzielen. Bei den Kpp. sind die Unterschiede kleiner. Benutzung von ternären Gemischen bietet für die Kälteindustrie keinen Vorteil. (Ind. engin. Chem. **23**. 708—11. Juni 1931. Washington, Bur. of Stand.) W. A. ROTH.

W. F. Schaphorst, *Eine Formel für die spezifische Wärme von Diphenyl*. Aus den Bestst. von FORREST, BRUGMANN u. CUMMINGS (vgl. C. 1931. I. 1731) schlägt Vf. die Formel $c = 0,32 + 0,001 \cdot t$ für die spezif. Wärme von Diphenyl vor. (Ind. engin. Chem. **23**. 340. März 1931. Newark, N. J.) KLEVER.

H. O. Forrest, E. W. Brugmann und L. W. Cummings, *Eine Formel für die spezifische Wärme von Diphenyl*. Die Bestst. der Vf. (C. 1931. I. 1731) führen zu der zwischen 80 u. 300° geltenden Formel: $c = 0,300 + 0,001 \cdot 20 \cdot t$, die besser ist als die von SCHAPHORST (vgl. vorst. Ref.) vorgeschlagene. (Ind. engin. Chem. **23**. 340. März 1931, Cambridge, Mass., Mass. Inst. f. Technology.) W. A. ROTH.

Ernest M. Fernald, *Elements of thermodynamics: with especial reference to applications in engineering*. London: Mc Graw-Hill 1931. (329 S.) 17 s. 6 d. net.

S. Glasstone, *The electrochemistry of solutions*. New York: Van Nostrand 1931. (493 S.) 8^o. \$ 7.50.

F. H. Newman, *Electrolytic conduction*. New York: Wiley 1931. (441 S.) 8^o. \$ 6.50.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Béla Lengyel, *Eine neue Methode zur Messung von Phasengrenzpotentialen*. Die Abhandlung ist inhaltsgleich mit der C. 1931. I. 3094 referierten Arbeit. (Magyar Chem. Folyóirat **36**. 89—94. 105—10. 1930.) SAILER.

Simone Boudin, *Die Ausbildung sehr dünner gefärbter Krystall-Lamellen von Paratoluidin, β -Naphthylamin und Diphenylamin auf der Oberfläche von Lösungen*. Im Anschluß an die Unters. von MARCELIN (C. 1930. II. 1189 u. 1674) an dünnen durch Sublimation entstandenen Krystall-Lamellen, deren Dicke nur wenige Molekülschichten stark ist, werden derartige Lamellen auf der Oberfläche gesätt. Lsgg. von p-Toluidin, β -Naphthylamin u. Diphenylamin erzeugt. Lösungsm. ist ein Gemisch von W. u. A. Es werden die für die Herst. möglichst dünner gleichmäßiger Plättchen

optimalen Bedingungen 1. des Verhältnisses W. zu A. u. 2. des Grades der Unterkühlung diskutiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 1282—84. 2/6. 1930.) WAGNER.

J. O. Sibree, *Die Viscosität von Emulsionen*. Teil II. (I. vgl. C. 1930. II. 1846.) Durch parallele Messung der Viscositäten u. mikrophotograph. Best. der Verteilung der Teilchengrößen von *Paraffinemulsionen* in 1%_{ig}. *Natriumoleat*sgg. bestätigt Vf. die von HATSCHEK gemachten Annahmen, daß die Viscosität von Emulsionen mit gleichem Phasenpaar in weiten Grenzen unabhängig von der Teilchengröße oder von der Verteilung der Teilchengrößen ist, u. daß die Viscosität von Emulsionen mit gleicher zusammenhängender Phase u. verschiedenen dispersen Phasen meist unabhängig von der Viscosität der letzteren ist. Die Verss. bestätigen ferner, daß die Viscositäten der Emulsionen mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten abnehmen u. oberhalb eines bestimmten krit. Wertes des letzteren konstant werden. — Diese vergleichbaren konstanten Viscositäten werden zur Prüfung der HATSCHEK'schen Formel für den Zusammenhang von Konz. u. Viscosität benutzt. Es wird die Anwendbarkeit der Formel gezeigt, falls das Vol. der dispersen Phase mit einem Vol.-Faktor von $\sim 1,3$ multipliziert wird. Dieser Vol.-Faktor variiert nur schwach für die verschiedenen Emulsionen u. äußert sich für jede einzelne Emulsion nur wenig mit der Konz. Die physikal. Bedeutung des Vol.-Faktors wird diskutiert. Da alle Verss. in der gleichen dispergierenden Phase (1%_{ig}. Na-Oleatlg.) gemacht wurden, ist es möglich, daß der Wert des Vol.-Faktors spezif. für den gegebenen Emulseur ist. (Trans. Faraday Soc. 27. 161—76. April 1931.) COHN.

Kopaczewski, *Traité de biocolloidologie*. T. II, fasc. 1. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1931. (XX, 258 S.) Br.: 40 fr.

J. Lens, *Eigenschaften von lyophyle kolloiden als functie der concentratie in verband met de bouw der micel*. Rotterdam: Nijgh & van Ditmar 1931. (109 S.) 8°. fl. 8.75.

B. Anorganische Chemie.

H. W. Foote und **Joseph Fleischer**, *Gleichgewichte in Systemen aus Schwefeldioxyd und Ammonium- oder einem Alkalijodid*. Tensimetr. Unterss. ergeben die Existenz folgender Verb.: $\text{NaJ} \cdot 4 \text{SO}_2$ (Verdampfungswärme des SO_2 : 9,650 kcal) gelb, schmilzt bei $1,4^\circ$ inkongruent u. geht in $3 \text{NaJ} \cdot 8 \text{SO}_2$ (10,450) rot, über. $\text{KJ} \cdot 4 \text{SO}_2$ (9,800) gelb, Würf. $\text{RbJ} \cdot 3 \text{SO}_2$ (10,500) gelbe, durchscheinende Nadeln. $\text{CsJ} \cdot 3 \text{SO}_2$ (10,250) gelbe Nadeln. $\text{NH}_4\text{J} \cdot 3 \text{SO}_2$ (9,350) gelbe Nadeln. Andere Verb. existieren beim KJ, RbJ, CsJ u. NH_4J nicht; beim NaJ ist die Frage noch offen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1752—63. Mai 1931. New Haven, Connecticut, Yale Univ.) KLEMM.

H. Carlsohn und **F. Werner**, *Über das Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Jod*. I. Mitt. Vff. untersuchen die Rk.-Geschwindigkeiten von festen Thiosulfat-hydraten u. Jod (als fl. Phase in Bzl. gel.) im stöchiometr. Verhältnis 3:1. Dabei findet die Rk. nur in der festen Phase statt, da die Thiosulfate prakt. unl. im organ. Lösungsm. sind. In einer besonders konstruierten Schüttelapparatur werden bei 20° die Rk.-Zeiten für folgende Hydrate bestimmt: $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [$2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{H}_2\text{O}$, $1 \text{H}_2\text{O}$]; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [$4 \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{H}_2\text{O}$, $\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$]; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ [$\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$]; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [$1 \text{H}_2\text{O}$]; $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [$1 \text{H}_2\text{O}$]; $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [$3 \text{H}_2\text{O}$]; $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [$3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{H}_2\text{O}$]; $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [$3 \text{H}_2\text{O}$, $1 \text{H}_2\text{O}$]; $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Darst. der Hydrate wird beschrieben. — Es zeigt sich ein außerordentlich Einfluß der Krystallwassergehh. auf die Rk.-Geschwindigkeiten. Die Änderungen des Rk.-Vermögens erfolgen fast in allen Fällen (außer bei gewissen Krystallwasserbereichen der Thiosulfate des Rb, Ca, Sr) nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft bei bestimmten Hydratstufen der einzelnen Thiosulfate, u. zwar nimmt die Rk.-Fähigkeit mit abnehmendem W.-Geh. entsprechend der zunehmenden Gitterenergie u. wachsenden Härte der Salzhydrate ab. Es wird geschlossen, daß die Einw. des W. nicht katalyt. Natur sein kann. Dagegen wird der Zusammenhang zwischen Krystallwassergehh., Ionenabstand, Gitterweite u. Rk.-Verlauf sowie zwischen Gitterenergie, Affinität des Kations zum Jod u. Rk.-Fähigkeit diskutiert. — Es wird darauf hingewiesen, daß die Zahlen, welche den Jodverbrauch für ganze Hydratreihen nach 2 Stdn. Rk.-Dauer angeben, in großer Annäherung einen gemeinsamen Teiler haben, woraus geschlossen werden kann, daß die Abnahme der Reaktivität u. damit der Gitterenergie bei sukzessiver Dehydratation in ganz bestimmten ganzzahligen Verhältnissen sprunghaft erfolgt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 197. 167—81. 14/4. 1931.) COHN.

O. Hönigschmid und Käte Kempter, *Revision des Atomgewichtes des Calciums*. Da K eine sehr harte β -Strahlung aussendet, so ist die Möglichkeit einer radioakt. Umwandlung in Ca gegeben. Von den beiden K-Isotopen kommt nach HEVESY (C. 1928. I. 1143) nur das schwerere K_{41} in Frage, das in das Ca_{41} übergehen müßte. FROST u. FROST (C. 1930. I. 1585) haben aus CaO , welches sie aus Feldspat isolierten, ein At.-Gew. von 40,22 gefunden. Vff. führen diese Best. auf Verunreinigungen zurück u. prüfen die Frage der Umwandlung durch Unters. eines aus Sylvin dargestellten Calciumoxalatpräparates. Die sehr sorgfältig gereinigten Präparate, die keine chem. nachweisbaren Verunreinigungen enthielten, ergaben At.-Gew. von 40,194 bzw. 40,226. Spektralanalyt. Unterss. dieser Präparate durch GERLACH ergaben für das erstere einen Geh. von 0,240 Atom-% Sr, für das zweite 0,289 Atom-% Sr. Hierdurch erklären sich quantitativ die zu hoch gefundenen At.-Gew. Das Vorhandensein eines Ca_{41} , das durch radioakt. Umwandlung entstanden sein müßte, konnte nicht nachgewiesen werden. Parallel ausgeführte At.-Gew.-Bestst. mit reinem Ca, das aus Marmor dargestellt wurde, ergaben als Mittelwert $Ca = 40,085 \pm 0,00060$. Aus den älteren Werten von RICHARDS u. HÖNIGSCHMIDT (1910) u. RICHARDS (1903) ergibt sich unter Hinzuziehung dieser neuen Werte das At.-Gew. des Ca zu 40,078. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 1—14. 7/1. 1931. München, Chem. Lab. der Bayr. Akad. d. Wiss.)

BRISKE.

Julius Meyer und Franziska Schulz, *Zur Kenntnis der Ceriselenate*. Die Selenate des dreiwertigen Ce verhalten sich fast in allen Beziehungen analog den entsprechenden Cerosulfaten. Vff. untersuchen das Verh. des vierwertigen Ce gegen Selen-säure. Bei 120° getrocknetes Cerihydroxyd wird mit 50%ig. Selensäure umgesetzt. Die nicht umgesetzten Teichen wurden abzutriguiert. Das gebildete Ceriselenat wurde mit Eisessig gewaschen u. nochmals geschleudert. Es bildet sich wasserfreies Salz von der Formel: $Ce(SeO_4)_2$. Es ist auffällig, daß bei Anwendung von 50%ig. Selensäure kein Tetrahydrat wie beim Cerisulfat erhalten wird, sondern stets wasser-freies Salz. Wegen der Unlöslichkeit des Ceriselenates in verd. Selensäure ist es nicht gelungen, Doppelsalze mit Alkaliselenaten herzustellen. Ceriselenat stimmt in seinen Eigg. im wesentlichen mit Cerisulfat überein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 127—28. 7/1. 1931. Breslau, Anorgan. chem. Inst. d. Univ.)

BRISKE.

Julius Meyer und Charlotte Kittelmann, *Zur Kenntnis der Neodymselenate*. Aus Neodymnitrat bzw. -oxyd wurde durch Abdampfen mit Schwefelsäure Sulfat erhalten. Durch Fällen der wss. Lsg. mit A. erhält man das Octohydrat. Während W. BILTZ (C. 1911. II. 840) das Pentahydrat beim Eindampfen auf dem W.-Bade erhielt, fanden Vff., daß die Umwandlung des Octohydrates in das Pentahydrat erst bei höherer Temp. erfolgt (Sandbad). Vff. stellten $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $RbNd(SO_4)_2$ u. $RbNd(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ u. die den Neodymsulfaten analogen Neodymselenate: $Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ u. $Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 5 H_2O$, sowie deren Alkalidoppelsalze: $KNd(SeO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, $RbNd(SeO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ u. $NaNd(SeO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ dar. Eine Darst. von Ammonium bzw. Calciumneodymselenaten ist nicht gelungen. Die Löslichkeit der dargestellten Salze in W. bei 0 u. 20° wurde bestimmt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 121—26. 7/1. 1931. Breslau, Anorgan. chem. Inst. d. Univ.)

BRISKE.

Stephen Brunauer, M. E. Jefferson, P. H. Emmett und S. B. Hendricks, *Gleichgewichte im System Eisen-Stickstoff*. (Vgl. C. 1930. I. 3537.) Es werden nach der früher beschriebenen Methode die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Fe-Nitriden, NH_3 u. H_2 gemessen. Um Fe_3N (γ' -Phase) aus Fe zu bilden, muß bei 1 at Gesamtdruck bei 400° $37 \pm 2\%$, bei 575° $14,5 \pm 1\%$ NH_3 im NH_3/H_2 -Gemisch vorhanden sein. Die ϵ -Phase tritt bei 400° bei $77 \pm 2\%$, bei 444° bei $70 \pm 2\%$ u. bei 500° bei $57 \pm 1,5\%$ NH_3 auf. Trägt man in beiden Fällen $\log K$ gegen $1/T$ auf, so erhält man Geraden, deren Lage mit den von LEHRER (C. 1931. I. 207) bestimmten Werten hinreichend übereinstimmt. Da sich die γ' -Phase nur über ein sehr schmales Gebiet erstreckt, wurde die Abhängigkeit der N-Konz. im Bodenkörper vom Verhältnis NH_3/H_2 nicht näher bestimmt; dagegen ließ sich diese Abhängigkeit für die ϵ -Phase festlegen (Tabellen u. Fig.). Schließlich wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten der ϵ -Phase vom N-Geh. gemessen; Vff. halten jedoch weder ihre eigenen noch irgendwelche Literaturwerte für genau genug, um diesen Zusammenhang formelmäßig auszudrücken. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1778—86. Mai 1931. Washington, D. C., Bur. of Chem. and Soils.)

KLEMM.

Kurt Agte und Karl Becker, *Rhenium*. Vff. geben eine Übersicht über die Entdeckung des Re u. über die neuerdings von K. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER,

G. HEYNE, K. MOERS (C. 1931. I. 2030) bestimmten physikal. u. chem. Eigg. des Re sowie der Methoden zu seiner Darst. (Umschau 35. 520—22. 27/6. 1931. Berlin.) K. BK.

E. Geay, *Einige neue Elemente (Hafnium, Rhenium, Indium) und ihre Verwendungsmöglichkeiten*. Überblick über Darst. u. bisherige Vorschläge zur Anwendung der Elemente Hf, Re u. In. (Rev. Chim. ind. 40. 98—101. April 1931.) R. K. MÜLLER.

Arthur L. Roberts, *Notiz über die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Quecksilber*. Im Anschluß an die Mitteilungen von LILLENFELD u. WHITE (C. 1930. I. 3538) wird untersucht, ob H_2S mit Hg reagiert. Auch hier ergab sich — ähnlich wie beim Silber — daß reiner H_2S nicht auf das Metall einwirkt, sondern nur bei Anwesenheit von feuchter Luft. Ferner wurde festgestellt, daß H_2S mit P_2O_5 getrocknet werden kann. Die von LILLENFELD u. WHITE beobachtete Oxydation zu SO_2 dürfte auf niedere Oxyde des Phosphors zurückzuführen sein. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1810—11. Mai 1931. Leeds, England, Univ.) KLEMM.

Setsuro Tamaru und Haruo Sakurai, *Stannite des Calciums, Strontiums und Bariums*. (Vgl. C. 1930. I. 3148.) CaO wird mit wechselnden stöchiomet. Mengen SnO (teils im Vakuum, teils im N_2 bei Atmosphärendruck) bei 900° erhitzt. Da das SnO bei dieser Temp. einen merklichen Dampfdruck hat, so messen Vff. diesen Druck u. nehmen dasjenige molare Mischungsverhältnis, das bei diesem Verf. den kleinsten SnO-Druck anzeigt, als Grundlage der hierbei entstehenden Verb. an. Die Verss. deuten auf eine Stannitbildung hin. Auch der aus den Versuchsmassen stammende freie Kalk wurde bestimmt u. auch diese Verss. bestätigen das oben gefundene Molenverhältnis $CaO : SnO = n ; 1,5 > n \cong 1$. Die Stannitbildung ist nach 2-std. Erhitzen fast beendet.

Da SnO bei Rotglut allmählich in Oxyd u. Metall zerfällt, u. da sich Stannat aus Zinnoxid u. Kalk in Ggw. von Sn, welches dabei als Katalysator wirkt, bildet, so werden durch einfaches Glühen eines Gemisches von SnO mit Erdalkalien keine reinen Stannite erhalten. Diese stellten Vff. dar, indem sie das SnO u. das CaO in getrennten Porzellanschiffchen nebeneinander im Vakuum auf 900° erhitzten. Die chem. Analysen der gewonnenen Verb. bestätigen die Formel: $CaSnO_2$. — Beim Erhitzen von Calciumstannit in Ggw. von SnO mit W.-Dampf bei 800° fanden Vff. Oxydation zu Metastannat — Ca_2SnO_4 —, während bei Abwesenheit des Oxyduls Dicalciumorthostannat — Ca_2SnO_4 — entstand. Ein ähnliches Verh. beobachtet man, wenn an Stelle von Stannit ein Gemisch von SnO u. Kalk mit W.-Dampf oxydiert wird. Aus $BaCO_3$ bzw. $SrCO_3$ ließen sich mit SnO analog Ba- u. Sr-Stannit von der Zus. $BaSnO_2$ bzw. $SrSnO_2$ herstellen. Es wurden hier als Ausgangsmaterial die Carbonate gewählt, weil die Oxyde nur schwer hydroxydfrei zu erhalten waren. Entsprechende Stannite des Mg, Al u. Zn ließen sich nicht darstellen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 24—34. 7/1. 1931.) BRISKE.

Setsuro Tamaru und Yasuo Tanaka, *Thioxystannite des Calciums, Bariums und Strontiums*. Der Dampfdruck von Zinnsulfür wird beim Erhitzen in Ggw. von Erdalkalien sehr stark erniedrigt. Analog wie aus dem SnO (vgl. vorst. Ref.) bilden sich hier Thioxystannite von der Zus.: $SnS \cdot 2 CaO$; $SnS \cdot 2 SrO$; $SnS \cdot 2 BaO$. Ebenso wie bei den Stanniten ließ sich keine Thioxystannitverb. des Magnesiums darstellen. Die Thioxystannite sind graue Pulver, deren Farbe sich mit steigendem At.-Gew. aufhellt. Die spezif. Gewichte bei 25° sind: $SnS \cdot 2 CaO = 3,683$; $SnS \cdot 2 SrO = 3,880$; $SnS \cdot 2 BaO = 4,464$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 35—40. 7/1. 1931. Tokyo-Ookayama, Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.) BRISKE.

Hubert Thomas Stanley Britton und William Leslie German, *Physikalisch-chemische Untersuchungen komplexer Säuren. V. Die Fällung von Wolframat*. (IV. vgl. C. 1931. I. 3665.) Zur Unters. der Abhängigkeit von Existenz u. Fällbarkeit einiger Ortho-, Para- u. Meta-Wolframate von der $[H^+]$ titrieren Vff. potentiomet. Lsgg. von $ThCl_4$, $ZrCl_4$, $BeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ u. $MgSO_4$ mit $0,045$ m $Na_2O \cdot WO_3$ -Lsg., $0,045$ m $3 Na_2O \cdot 7 WO_3$ -Lsg. u. $0,045 Na_2O \cdot 4 WO_3$ -Lsg. u. zum Vergleich mit NaOH. Zur Analyse der Ndd. werden diese mit Ausnahme der Th-Ndd., die bei Zimmertemp. getrocknet werden, bei 100° getrocknet u. durch Kochen in konz. HCl gel. WO_3 wird mit Cinchoninchlorhydrat gefällt. Aus den Vers.-Ergebnissen wird ersehen, daß Para- u. Metawolframate der entsprechenden Metalle nicht durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Mit Ausnahme der Verss. mit Th- u. Cr-Salzlsg., bei denen bei einem pH , das kleiner ist als das, bei dem die Fällung der Oxyde einsetzt, n. Wolframate erhalten werden, liegen, wenn Fällung einsetzt, die pH -Werte in dem Bereich, bei dem die Oxyde gefällt werden. Alkaliwolframate, $Na_2[O(WO)_3 x]$, bei denen x zwischen

1 u. 4 liegt, sind Salze so schwacher Säuren, daß sie p_H so weit heraufsetzen, daß bas. Wolframate ausfallen. Na-Metawolframat, $Na_2[O(WO_3)_4]$, ist aber das Salz einer so starken Säure, daß es nicht die Fällung bas. Salze von Ni, Cu, Be oder Cr bewirkt u. Al-Salzlsg. nur trüben kann. Mit Mg-Salz wird keine Fällung von bas. Mg-Wolframat erzielt; die p_H -Kurve spricht dafür, daß ein n. Mg-Wolframat gebildet wird. Gegenüberstellung einiger in der Literatur angegebener Wolframate u. der Versuchsergebnisse. (Journ. chem. Soc., London 1931. 709—17. April. Univ. College of the South-West of England.)

ELSTNER.

Karl Andreas Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1931. (XVI, 784 S.) gr. 8°. M. 20.—; Lw. M. 23.—.

D. Organische Chemie.

E. H. Farmer, *Organische Chemie*. Teil I. *Aliphatischer Teil*. Übersicht über 1930. (Annual Reports Progress Chem. 27. 82—114. 1931.)

BEHRLE.

G. M. Bennett und A. W. Chapman, *Organische Chemie*. Teil II. *Homocyclischer Teil*. (I. vgl. vorst. Ref.) Übersicht über 1930. (Annual Reports Progress Chem. 27. 114—71. 1931.)

BEHRLE.

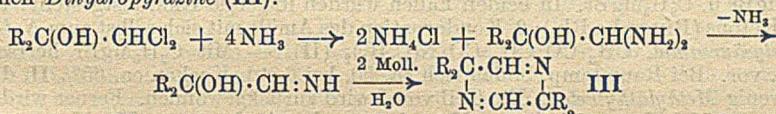
S. G. P. Plant, *Organische Chemie*. Teil III. *Heterocyclischer Teil*. (II. vgl. vorst. Ref.) Übersicht über 1930. (Annual Reports Progress Chem. 27. 171—202. 1931.)

BEHRLE.

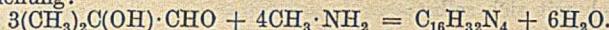
Clifton William Gibby und John Hall, *Das System Wasser-Chloroform*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von W. in Chlf. zwischen -25 u. 54° ; es war bisher nur (für 22°) ein sehr ungenauer Wert von HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 2669) bekannt. — Das Chlf. wurde durch Kochen mit Magnesiumnitrid vollständig entwässert. Das von CHANCEL u. PARMENTIER (Compt. rend. Acad. Sciences 100 [1885]. 25) beschriebene Hydrat des Chlf. konnte trotz vieler Vers. nicht reproduziert werden. (Journ. chem. Soc., London 1931. 691—93. April. Durham, Univ. Science Lab.)

BERGMANN.

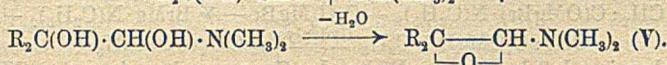
A. Avy, *Untersuchung der Einwirkung einiger organischer Basen auf die dichlorierten tertiären Alkohole* $R_2C(OH) \cdot CHCl_2$. (Vgl. C. 1931. I. 2034.) Vf. hat die Einw. von NH_3 , $CH_3 \cdot NH_2$, $(CH_3)_2NH$ u. $(CH_3)_3N$ auf die Alkohole $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl_2$ (I) u. $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CHCl_2$ (II) untersucht. Die Resultate mit den 4 Aminen sind sowohl bzgl. der Rk.-Leichtigkeit als auch der erhaltenen Prodd. grundverschieden. Mit NH_3 entstehen *Dihydropyrazine* (III):



Die Rk. von I mit $CH_3 \cdot NH_2$ entspricht, wenn man den Aldehydalkohol zugrunde legt, der Gleichung:

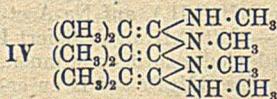


Der Verb. wird mit Vorbehalt Formel IV zugeschrieben. — Die Rk. mit $(CH_3)_2NH$ kann (wieder mit dem Aldehydalkohol) wie folgt formuliert werden:



Mit $(CH_3)_3N$ tritt keine Rk. ein.

Versuche. *Tetramethyldihydropyrazin*, $C_8H_{14}N_2$ (nach III). 15 g I mit 56 ccm 5-n. absol. alkoh. NH_3 in 2 Röhren ca. 5 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, vom NH_4Cl filtriert, Rest mit Ä. gefällt, wieder filtriert, Ä. u. A. abdest. Fl. Rückstand mit 50 ccm n. HCl aufgenommen, unverändertes I (6 g) mit Ä. ausgezogen, mit 5-n. NaOH neutralisiert, ca. die Hälfte der Fl. abdest., Destillat mit verd. HCl aufgenommen (violette Färbung), verdampft, mit 5-n. NaOH alkalisiert, ausgeäthert usw. Erhalten 3,7 g Krystalle, sl. in allen Lösungsm. Dahinter beste Reinigung durch Vakuumsublimation (15 mm, ca. 80°). F. $83-84^\circ$ (vgl. CONANT u. ASTON, C. 1928. II. 2560). Ndd. mit Bromwasser (braun) u. $HgCl_2$. *Chloroplatinat*, rote Krystalle, F. $194-195^\circ$. — *Tetra-*

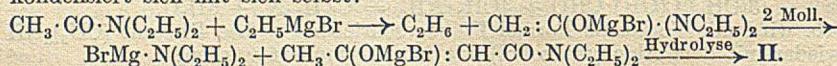


äthyläthylpropyrazin. Analog aus 10 g II u. 100 ccm 5-n. alkoh. NH_3 . Hier nicht dest., da die Base mit W.-Dampf schwer flüchtig ist, sondern gleich ausgeäthert. Kp._3 89°, dickes, minzenartig riechendes Öl, bei -15° zu Blättern erstarrend, F. unter 0° . Mit HgCl_2 sofort weißer, mit CH_3J nach einigen Stdn. gelblicher Nd., sl. in W., unl. in Ä. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2)\text{PtCl}_6$, Krystalle. — *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4$ (IV?). Aus I u. 7-n. alkoh. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ wie oben. Rk. nach 4 Stdn. vollständig. Rohprod. (Krystalle + Sirup) abgepreßt, unter 3 mm bei 85–90° sublimiert, aus Ä. umgel. Farblose Krystalle. Das Chloroplatinat ist nicht n. zusammengesetzt. — II lieferte mit $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ 2 Fraktionen: Kp._{13} gegen 55° (Hauptprod.) u. $\text{Kp.}_{2,5}$ 101–102°. Erstere, hellgelb, minzenartig riechend, gab wechselnde Analysenzahlen u. mit H_2PtCl_6 das Chloroplatinat des $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$. Letztere stimmte nur annähernd auf $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4$ u. war sehr zersetzlich. — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ (V, R = CH_3). 12 g I mit 25 ccm 7-n. benzol. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ im Rohr 4 Stdn. auf 100° (noch kein Nd.), dann 2 Stdn. auf 130° erhitzt (starker Nd.), weiter wie oben. 5 g I zurückgewonnen. Erhalten ca. 5 g V, farblose, stark riechende Fl., Kp._{13} 28–30°; D.^0 0,891; $\text{D.}^{22,5}$ 0,8725; $n_{\text{D}}^{22,5} = 1,4216$; $\text{M}_\text{D} = 33,46$ (ber. 32,95). *Jodmethylat*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ONJ}$, weißes Pulver, F. oberhalb 245° (Zers.). — *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ (V, R = C_2H_5). Aus 32 g II u. 102 g 33%ig. benzol. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (130° , 5 Stdn.). 12 g II zurückgewonnen. Erhalten 11 g rohes V, noch Cl-haltig, daher mehrmals aus HCl + NaOH umgel. Kp._{12} 65° ; D.^0 0,9101; D.^{22} 0,8933; $n_{\text{D}}^{22} = 1,4409$; $\text{M}_\text{D} = 42,27$ (ber. 42,18). *Hydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ONCl}$. Bei 5 Moll. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ auf 1 Mol. II u. 140° (6 Stdn.) betrug die Ausbeute 63%. — Mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ u. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ reagieren I u. II nicht. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 514–22. April 1931.) LINDENBAUM.

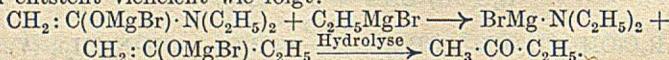
Siegrid Malowan, *Über die Konstitution des Rhodinols*. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 5–7. 10/1. 1931.) ELLMER.

—, *Die Fettaldehyde*. Abhandlung über natürliche Vorkommen, allgemeine und spezielle Darstellungsmethoden, physikal. u. geruchliche Charakteristica u. Derivv. von *Heptylaldehyd*, *Octylaldehyd*, *Nonylaldehyd*, *Decylaldehyd*, *Undecylaldehyd*, *Dodecylaldehyd*, *Tridecylaldehyd*, *Tetradecylaldehyd*. Erwähnung von *Undecylenaldehyd*, *Tiglinlaldehyd*, *Hexylenaldehyd*, *Methylisoamylidenacetaldehyd*. (Rev. Parfümerie 10. 363–66. 411–15. 11. 17–21. Febr. 1931.) ELLMER.

M. Montagne, *Einwirkung der Organomagnesiumderivate auf N-Diäthylacetamid*. (Vgl. C. 1930. I. 2721.) Wie schon früher (C. 1926. II. 1262) angedeutet, reagiert *N-Diäthylacetamid* (I) mit RMgX -Verbb. nicht so wie die anderen aliph. N-Dialkylamide, da es keine Spur eines tertiären Amins liefert. Untersucht wurde die Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. In beiden Fällen wurden folgende Rkk. festgestellt: 1. Bldg. eines Ketons (BEISSCHE Rk.); 2. Kondensation des Amids mit sich selbst zum *N-Diäthylacetessigsäureamid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (II). — Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ herrscht die 2. Rk. vor. Bei Raumtemp. bilden sich ca. 50, bei 6-std. Kochen ca. 65% II, daneben sehr wenig *Methyläthylketon*. Ein Teil von I wird zurückgewonnen. Ferner wird 1 Mol. C_2H_6 auf 1 Mol. I entwickelt, unabhängig von der Ausbeute an II. Man muß wohl annehmen, daß die Amidfunktion enolisiert wird; der sodann gebildete Komplex kondensiert sich mit sich selbst:



Das Keton entsteht vielleicht wie folgt:



Hervorzuheben ist, daß I unter der Wrkg. der CLAISENSchen Agenzien (Na , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ oder NH_2Na) keinerlei Kondensation erleidet. — II ist ein farbloses Öl, Kp._{15} 126–127°, zl. in W., lackmusneutral, sehr beständig gegen hydratisierende Agenzien. Gibt mit FeCl_3 tief violette Färbung, bildet ein *Semicarbazon*, F. 210° , aber keine kristallisierten Metallsalze. II wurde auch durch längere Einw. von $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf Na-Acetessigester in A. erhalten, aber mit höchstens 15% Ausbeute. — Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ liefert I 40–50% *Acetophenon* u. höchstens 30% II; ein Teil von I wird wieder zurückgewonnen. Weder hier noch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ bildet sich das durch Einw. des RMgBr auf II zu erwartende β -Diketon. In der Tat reagiert II mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ wie Acetessigester, d. h. nur unter Entw. von 1 Mol. C_2H_6 , u. wird nach Hydrolyse unverändert zurückgewonnen, auch wenn man 5 Stdn. mit überschüssigem Agens kocht. Nur der erste Tropfen des Destillats färbt FeCl_3 rot; wahrscheinlich hat sich doch eine Spur Diketon gebildet. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1111–13. 4/5. 1931.) LINDENBAUM.

John Charles Smith, *Höhere aliphatische Verbindungen*. I. Mitt. *Die Systeme Palmitinsäureäthylester-Stearinsäureäthylester und Hexadecylalkohol-Octadecylalkohol*. Hexadecyl- u. Octadecylalkohol geben eine ununterbrochene Reihe von festen Lsgg., die ein Minimum zeigt, Palmitin- u. Stearinsäureäthylester eine ebensolche Reihe ohne Extremum; dabei wurden die niedriger schmelzenden dimorphen Formen der Ester verwendet. Die FF. lassen sich an solchen Substanzen nicht in der üblichen Weise als Reinheitskriterien verwenden, da z. B. Zumischung von 15% Octadecylalkohol zu Cetylalkohol den F. nur um 0,7° erniedrigt, Zumischung von 30% ihn wieder auf den Wert der reinen Verb. erhöht. Die verwendeten Prodd. wurden besonders gereinigt (Einzelheiten im Original): Palmitinsäure, F. 62,66°, Palmitinsäureäthylester, F. 24,18° oder 19,40°, Cetylalkohol, F. 49,27°, Stearinsäure, F. 69,41°, Stearinsäureäthylester, F. 31,05 oder 33,2°, Octadecylalkohol, F. 57,95°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 802—07. April. Oxford, Dyson Perrins Lab.) BERGMANN.

Ugo Cazzani, *Calciumgluconat*. Als Ersatz für CaCl_2 hat in neuerer Zeit Calciumgluconat, das neutrale Ca-Salz der Gluconsäure, $\text{Ca}[\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, weit verbreitete Anwendung in der Kalktherapie gefunden, weil es die gleichen therapeut. Eigg. wie das erstere aufweist, ohne dessen Unannehmlichkeiten in der Applikation zu besitzen. Vf. gibt einen Überblick über die Darst.-Methoden der Gluconsäure u. ihres Ca-Salzes, sowie über dessen chem. u. therapeut. Eigg. (Giorn. Farmac. Chim. 80. 202—10. Mai 1931.) FIEDLER.

Amé Pictet, *Neue Synthesen auf dem Gebiet der Zucker*. Kurze zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse des Vf. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 36—41. 1930.) OHLE.

James Young und F. W. Spiers, *Bestimmung der Raumgruppen verschiedener Kohlenhydrate*. Dreh-, Schwenk- u. einige LAUE-Diagramme wurden angefertigt. — γ -D-Mannolacton. $a = 14,0$, $b = 11,1$, $c = 4,73$ Å. D. 1,61. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe wahrscheinlich V^4 (Q^4). — 2,3,5,6-Tetramethyl- γ -D-mannolacton. $a = 9,79$, $b = 13,8$, $c = 4,50$ Å; $\beta = 93,3^\circ$. D. 1,26. 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe C_2^2 . — 2,3,5-Trimethyl- γ -L-rhamnolacton. $a = 12,2$, $b = 18,3$, $c = 4,65$ Å. D. 1,27. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe Q^1 . — 2,3,4-Trimethyl- δ -L-arabulacton. $a = 10,8$, $b = 12,2$, $c = 7,30$ Å. D. 1,30. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe V^4 . — 2,3,4-Trimethyl- α -D-xylopyranose. $a = 8,68$, $b = 8,31$, $c = 6,65$ Å; $\beta = 91,0^\circ$. D. 1,30. 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe C_2^2 . — 1,3,4,5-Tetramethyl- β -D-fructopyranose. $a = 9,22$, $b = 8,97$, $c = 14,8$ Å. D. 1,30. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe V^4 . — 1,3,4,5-Tetracetyl- β -D-fructopyranose. $a = 10,7$, $b = 7,98$, $c = 17,0$ Å; $\beta = 144,5^\circ$. D. 1,36. 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe C_2^1 . — In den 3 ersten Verb. ist die c-Periode übereinstimmend nahezu 4,5 Å. Die Moll. haben einen Ring aus 3 C- u. einem O-Atom, der wahrscheinlich senkrecht zur c-Achse angeordnet ist. Methylierung ändert die c-Periode, also die „Dicke“ des Mol., wenig. Auch in den übrigen methylierten Substanzen (Ausnahme Trimethylarabolacton) findet sich der Netzebenenabstand von $\sim 4,5$ Å ($a/2$ bzw. $b/2$). (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 101—10. Mai 1931. Univ. of Birmingham.) SKALIKS.

Burckhardt Helferich und Hajime Masamune, *Die Löslichkeit einiger Kohlenhydrate in Dioxan und die Verwendbarkeit dieser Lösung*. Vff. haben die Löslichkeit einiger Zucker u. einfacher Zuckerderiv. in Dioxan bestimmt. Fructose, β -Methyl- u. β -Phenylglykosid sind darin zll., letzteres besonders in der Wärme, u. diese Lsgg. sind zu Rkk. verwendbar. — Die Kuppelung von β -Methyl-D-glykosid mit Acetobromglykose u. Ag_2O in h. Dioxan ergab ein unerwartetes Resultat. Denn es entstand kein Disaccharidderiv., sondern Äthyliden- β -methyl-D-glykosid bzw. dessen Diacetylderiv. Der erforderliche Acetaldehyd entstammt vielleicht einer Zers. des Dioxans. — Dieselbe Kondensation ergab bei Raumtemp. ein Gemisch, aus dem sich Heptaacetyl- β -methyl-D-gentiobiosid isolieren ließ, u. zwar entstand je nach den Bedingungen die von HUDSON u. JOHNSEN (Journ. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 1272) beschriebene niedrig schm. oder eine höher schm. Verb. Dieselben sind wohl polymorph, denn die hochschm. Verb. konnte einmal durch Umkrystallisieren aus A. in die tiefschm. u. umgekehrt diese durch Kochen in Chlf. in die hochschm. umgewandelt werden.

Versuche. Reinigung des Dioxans nach HERZ u. LORENTZ (C. 1929. I. 2057). F. 9,7°; Kp. 100,0—101,0°; $n_D^{17,5} = 1,42303$. — Diacetyläthyliden- β -methyl-D-glykosid, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$. 10 g β -Methylglykosid, 8 g Acetobromglykose u. 8 g Ag_2O in 100 ccm Dioxan 2—3 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, Filtrat im Vakuum verdampft, mit viel Chlf.

ausgezogen, Lsg. verdampft, Sirup mit k. Pyridin-Acetanhydrid acetyliert, mit W. vorsichtig zers., im Vakuum verdampft. Aus CH_3OH (Kohle), F. 175—177°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -160,4^\circ$ in Bzl., $-65,8^\circ$ in Chlf. — *Äthyliden- β -methyl-d-glykosid*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$. In Chlf. mit CH_3ONa . Aus Chlf.-P.Ae., dann unter weniger als 1 mm sublimiert, F. 182—183°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -79,3^\circ$ in W., ll. in W., Aceton, CH_3OH , Dioxan. Spaltet mit sd. verd. H_2SO_4 Acetaldehyd ab. — *Heptaacetyl- β -methyl-d-gentiobiosid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_{18}$. Ansatz wie oben, ca. 24 Stdn. geschüttelt, weiter wie oben. Aus Aceton oder CH_3OH -W., dann A., schließlich Chlf.-Lsg. verdunstet, F. 150—151°, $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -23,7^\circ$ in Chlf. Ein Vers. in mehr Dioxan ergab ein Prod. von F. 81—83° (aus A.), ident. mit einem früher (C. 1927. II. 2541) dargestellten Präparat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1257—60. 10/6. 1931. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

D. H. Brauns, *Optische Drehung und Atomdimension. IX. Halogenettracetyl-derivate der Mannose. Ihre konfigurative Eigenart.* (VIII. vgl. C. 1929. II. 861.) Es ist früher für die *Glucose*, *Fructose*, *Xylose* u. *Arabinose* gezeigt worden, daß die spezif. Drehungen der *Acetohalogenenderiv.* in einer sehr exakten Beziehung zu den Durchmesser der Halogenatome stehen. Die Drehungsdifferenzen Acetochlorglucose—Acetofluorglucose, Acetobromglucose—Acetochlorglucose u. Acetodjodglucose—Acetobromglucose verhalten sich wie die Differenzen der Atomburchmesser Cl—F, Br—Cl u. J—Br, nämlich wie 41:17:21. In der *Mannosereihe* wird dagegen ein stark abweichender Befund erhoben. Das obige Verhältnis der Drehungsdifferenzen beträgt hier 41:25:35. Vf. führt diese Abweichung auf eine gegenseitige Beeinflussung der Halogenatome u. der am C-Atom 2 stehenden Acetylgruppe zurück. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2004—05. Mai 1931. Washington, Bur. of Standards.) OHLE.

Burckhardt Helferich und **Erich Günther**, *Derivate des d-Glucose-6-methyläthers.* Die geringen F.-Unterschiede zwischen den *Phenylsazonen* des *Glucose-3-methyläthers* u. des *Glucose-6-methyläthers* (vgl. dazu ANDERSON, CHARLTON, HAWORTH, C. 1929. I. 2770) veranlassen Vff., die früheren Verss. (vgl. HELFERICH u. BECKER, C. 1924. II. 2829) nachzuprüfen u. zu ergänzen. Die Verschiedenheit der beiden Osazone wird bestätigt u. ergänzt durch die Feststellung, daß die *β -Tetracetate* der beiden *Methyläther* der *Glucose* gleichfalls nicht ident. sind. Schließlich wurde das *β -Tetracetyl* des *Glucose-6-methyläthers* über die entsprechende Acetobromverb. in *β -Methyl-d-glucosid-6-methyläther* übergeführt.

Versuche. *2,3,4-Tribenzyol- α -methylglucosid-6-methyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$, aus A., F. 116—117°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +118,4^\circ$ (Pyridin), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +54,0^\circ$ (Chlf.). — Reinigung des daraus mit methylalkoh. NH_3 bereiteten *α -Methylglucosid-6-methyläthers* über das *Acetat* u. Dest. im Hochvakuum. Das dest. Glucosid regeneriert bei der Benzoylierung das Ausgangsmaterial. — *Phenylsazon des Glucose-6-methyläthers*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$, aus A. mit W., F. 184—187° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -69^\circ$ (absol. A.). Mutarotation wurde jetzt nicht mehr beobachtet. — *β -Tetracetyl-d-glucose-6-methyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, aus dem *Glucose-6-methyläther* mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Aus absol. A. Krystalle vom F. 91—93°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +20,9^\circ$. Aus den Mutterlagen dieser Verb. *α -Tetracetyl-d-glucose-6-methyläther* vom F. 119—120°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +111,8^\circ$ (Chlf.). — *Triacetyl- β -methylglucosid-6-methyläther*, aus vorst. Verb. mit HBr-Eg. 2,5 Stdn. bei Zimmertemp. u. Umsetzung des sirupösen Bromkörpers mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 , F. 107—108°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -12,4^\circ$ (Chlf.). Daraus durch Verseifung *β -Methyl-d-glucosid-6-methyläther*, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -26,4^\circ$ (W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1276—80. 10/6. 1931. Leipzig, Univ.) OHLE.

Wilhelm Schneider und **Walter Specht**, *Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge. XVI. Waldensche Umkehrung bei der Quecksilberchloridspaltung von α -Alkylglucothiosiden.* (XV. vgl. C. 1931. I. 255.) Vff. ergänzen ihre frühere Feststellung, daß bei der Spaltung der α -Glucothiose mit HgCl_2 in wss. Lsg. zunächst unter WALDENScher Umkehrung am C-Atom 1 β -Glucose entsteht, durch polarimetr. Verfolgung der Hydrolyse von α -Methyl-, α -Äthyl- u. α -Propylglucothiosid. In allen Fällen passiert die Drehungskurve ein Minimum, welches deutlich unterhalb der Gleichgewichtsdrehung der Glucose liegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1319—20. 10/6. 1931. Jena, Univ.) OHLE.

Wilhelm Schneider und **August Bansa**, *Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge. XVII. Die Eigenschaften des β -Glucothiosetetracetats.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Darst. von *2,3,4,6-Tetracetyl- β -glucothiose* durch Red. des β, β -Diglucosyl-disulfidooctacetats nach WREDE (C. 1922. III. 38) erhielten Vff. ein Präparat von erheblich höherem F. u. anderen Eigg. Es zeigte in Acetylenetrachlorid keine Mutarotation, dagegen in 90%ig. A., Pyridin u. Dioxan Drehungsänderungen von eigen-

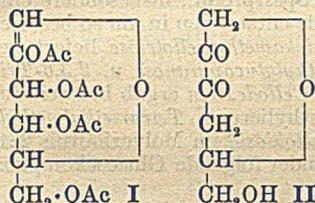
artigem Ablauf, welche auf eine Rk. der Verb. mit dem Lösungs- schließen lassen. Bei der Acetylierung liefert es die bekannte β -Pentacetylglucothiose, bei der Benzoylierung β -1-Benzoyl-2,3,4,6-tetracetylglucothiose u. mit HgCl_2 β -Tetracetylglucothiosylquecksilberchlorid. Worauf die Unterschiede zwischen dem Präparat von WREDE u. dem der Vff. beruhen, bleibt vorläufig ungeklärt.

Versuche. β, β -Diglucosyldisulfidacetat, aus β -Glucothiosenatrium mit J u. folgender Acetylierung in Pyridin. Aus A., F. 144°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -185^{\circ}$ (Nitrobenzol), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -161^{\circ}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$). — β -Tetracetylglucothiose, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S}$, aus vorst. Verb. in A. mit 50% Essigsäure u. Al-Amalgam in 10 Min. Aus CH_3OH Krystalle vom F. 113 bis 114°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,14^{\circ}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$; $c = 2,102$), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,04 \rightarrow +37,0$ (90% ig. A.; $c = 1,57$; Enddrehung nach 21 Tagen), $[\alpha]_{\text{D}}^{60} = +55,7^{\circ}$ (90% ig. A.; $c = 1,57$; Endwert nach 3 Tagen); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,0^{\circ} \rightarrow +57,6^{\circ}$ (nach 3 Tagen) $\rightarrow +40,2^{\circ}$ (nach 10 Tagen). (Pyridin; $c = 2,30$), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,4^{\circ} \rightarrow -50,1^{\circ}$ (Dioxan; $c = 1,75$; Endwert nach 15 Tagen). Gibt mit J das Ausgangsmaterial zurück, mit CH_3N_2 Tetracetyl- β -methylglucothiosid. — β -Tetracetylglucothiosylquecksilberchlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9 \cdot \text{ClSHg}$, aus dem Tetracetat mit HgCl_2 in A. u. Fälln mit W. Aus A. harte kleine Nadeln vom F. 155°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -64,81^{\circ}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$; $c = 2,708$). — β -1-Benzoyl-2,3,4,6-tetracetylglucothiose, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{S}$, aus absol. Ä. derbe Nadeln vom F. 126° $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -12,44^{\circ}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$; $c = 2,732$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1321–24. 10/6. 1931. Jena, Univ.)

OHLE.

Max Bergmann und Leonidas Zervas, *Neue Dismutationsprodukte der Zucker*. 16. Mitt. über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten. (15. vgl. C. 1931. I. 1434.) Die Befunde von MAURER sowie MAURER u. MÜLLER (C. 1929. I. 1922. 1930. II. 2765), daß Tetracetylxyglucal u. Tetracetylxygalaktal (I) mit Phenylhydrazin Glucosazon bzw. Galaktosazon liefern, beruhen auf einem Irrtum. Vielmehr geben beide Tetracetate in guter Ausbeute das gleiche Monoacetat eines Phenylsazons, welches sich von der Dicarboxylverb. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, wahrscheinlich II ableitet. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5(\text{COCH}_3)_4 + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 3\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, das Phenylhydrazin wirkt also nicht dehydrierend, sondern lediglich hydrazonebildend. —



Der Umstand, daß aus beiden Glucalabkömmlingen das gleiche Osazon gebildet wird, zeigt, daß das C-Atom 4 seine Asymmetrie verloren hat. — Verseift man jedoch die Acetate mit methylalkoh. NH_3 u. setzt das Hydrolysat mit Phenylhydrazin um, so erhält man andere Osazone, die weder unter sich, noch mit dem acetylfreien Osazon von II ident. sind. Analog verhalten sich Acetyloxycellobial u. Acetyloxyglucal.

Versuche. Acetylderiv. des Osazons von II, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$, aus Tetracetylxyglucal oder Tetracetylxygalaktal mit Phenylhydrazin u. 50% Essigsäure, bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Aus Pyridin + W., dann aus A. hellgelbe, langgestreckte Blätter vom F. 205° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -98,6^{\circ}$ (Pyridin). — Osazon von II, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, aus vorst. Verb. durch Verseifung nach ZEMPLÉN. Aus Aceton + W., dann aus A., F. 183° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -159,8^{\circ}$ (Pyridin). — Osazon aus verseiftem Tetracetylxyglucal, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$, aus Aceton + W., dann aus Chlf. große gelbe Blätter vom F. 187° (Zers.). — Die Verseifung des Tetracetylxyglucals kann auch mit verd. NaOH vorgenommen werden. Das Hydrolysat reduziert Fehling schon in der Kälte u. rötet fuchsin-schweflige Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1434–38. 10/6. 1931. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.) OHLE.

Endre Berner, *Nachtrag zu der Abhandlung: Über Inulin (Zweite Mitteilung über die vermeintliche Depolymerisation des Inulins)*. (Vgl. C. 1931. I. 3227.) In Bestätigung der früher entwickelten Ansichten über die von anderen Forschern gefundenen niedrigen Mol.-Geww. des Inulins gibt Vf. nunmehr die Ergebnisse seiner Mol.-Gew.-Best. mit getrocknetem Inulin in Formamid bekannt. Die gefundenen Werte weisen auf eine Molekulargröße von ca. 4000 hin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1531. 10/6. 1931. Trondhjem, Techn. Hochsch.) OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Harry Augustus Thomas, *Polysaccharide*. VI. Trimethylcellulose. (V. vgl. C. 1930. I. 2394.) Vff. beschreiben ein Verf., welches die Darst. völlig methylierter Cellulose in einer einzigen Operation gestattet. 10 g acetonlösliche Celluloseacetate (mit 40% Acetyl, dargestellt

aus Baumwoll-Linters) in 200 ccm Aceton werden bei 55° unter starkem Turbinieren allmählich mit 120 ccm Dimethylsulfat u. 320 ccm 30%ig. NaOH versetzt derart, daß alle 10 Min. der 10. Teil der Lsgg. eingetragen wird. Nach 20 Min. beginnt die Abscheidung eines gelatinösen Nd. an den Gefäßwänden. Er wird mit Aceton in die Fl. zurückgespült. Später erhält man eine gleichmäßige Emulsion, die bis zur Beendigung der Operation bestehen bleibt. Die sich beim Abdest. des Acetons ausscheidende Trimethylcellulose wird durch Auskochen mit W. u. Behandlung mit Aceton u. Ä. gereinigt. Sie enthält 45,6% OCH_3 . Vff. haben das Verf. in verschiedener Weise modifiziert (vgl. dazu Original), erhielten jedoch in keinem anderen Falle ähnlich günstige Resultate. Sie beschreiben gleichfalls Verff. zur Darst. der Trimethylcellulose aus Cellulose selbst, welche aber erst in zweimaliger Operation zu höchst methylierter Cellulose führen. — Die nach diesem Verf. dargestellte *Trimethylcellulose* weicht in ihren Eig. beträchtlich ab von Präparaten mit niedrigerem OCH_3 -Geh. $F. 215-216^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -10,0^\circ$ (Chlf.; $c = 1,04$), $[\alpha]_D^{16} = -24^\circ$ (Bzl.; $c = 0,9$), $[\alpha]_D^{17} = -25^\circ$ (W; $c = 0,5$). Sie ist unl. in sd. W., Aceton, A., CH_3OH , Ä., PAe., l. in Bzl., Toluol, Eg., Essigester, Pyridin, Chlf., $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CCl_4 , h. Isoamylalkohol, Isoamylacetat u. Cyclohexanon. In eisk. W. löst sich die Trimethylcellulose langsam auf. Die Auflösungs geschwindigkeit hängt erheblich ab vom Reinigungsverf. Aus Chlf. mit PAe. durch allmähliches Verdunsten abgeschiedene mikrokristallin. Präparate lösen sich deutlich schneller als amorphe Prodd., obgleich sie denselben F. u. die gleiche Drehung zeigen. Die Viscosität ihrer Lsgg. ist sehr verschieden u. hängt ab von der Natur des Ausgangsmaterials u. den Methylierungsbedingungen. Die bei tiefer Temp. methylierten Präparate gaben die höchst viscosen Lsgg. Scheinbares Mol.-Gew. in Campher ca. 2500. Diesem Wert wird jedoch keine besondere Bedeutung zugemessen. (Journ. chem. Soc., London 1931. 821—24. April.)

OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Harry Augustus Thomas, *Polysaccharide*. VII. *Isolierung von Octamethylcellulose, Hendekamethylcellotriose und eines methylierten Cellodextrins (Cellotetrose?) als kristallisierte Produkte der Acetolyse von Cellulosederivaten*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Durch milde Acetolyse der im vorst. Ref. beschriebenen Trimethylcellulose u. folgende gleichzeitige Deacetylierung u. Methylierung erhielten Vff. einige höher molekulare Spaltprodd., insbesondere eine *Hendekamethylcellotriose* u. ein *methyliertes Cellodextrin*. Sie entstanden in um so besserer Ausbeute, je tiefer die Spaltungstemp. lag. Die *Hendekamethylcellotriose* liefert bei der Hydrolyse mit 5%ig. HCl kristallisierte *Tetramethylglucopyranose* u. *2,3,6-Trimethylglucopyranose* im Verhältnis 1:2. Das *methylierte Cellodextrin* ergab bei weiterer Acetolyse bei 15° u. folgender desacetylierender Methylierung *Tetramethylmethylglucopyranosid* u. kristallisiertes *Heptamethyl- β -methylcellobiosid* im Molverhältnis 2:1. Daraus folgt, daß in der Cellulose mindestens 3 aufeinander folgende Glucosekomplex. die Struktur der β -Glucopyranose besitzen.

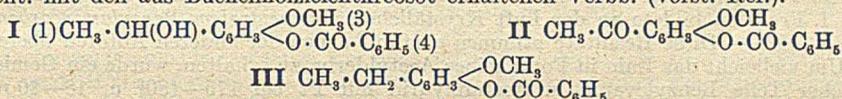
Versuche. *Acetolyse der Trimethylcellulose*. Ein Gemisch von 8,2 ccm H_2SO_4 u. 200 ccm Acetanhydrid von 0° wird unter starkem Turbinieren in eine Lsg. von 20 g Trimethylcellulose in 250 ccm Eg. bei 0° eingetropt. Das Gemisch wird 2 Stdn. bei Zimmertemp. bis zum Auftreten einer grünen Fluorescenz geschüttelt, in 2,5 Liter W. eingegossen u. das dunkle, gummiartige Prod. mit Chlf. ausgeschüttelt. Dieses wird mit Dimethylsulfat u. NaOH in üblicher Weise methyliert. Trennung der Rk.-Prodd. durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum. — *Dekamethyl- β -methylcellotriosid*, aus PAe., dann aus Ä. seidige Nadeln vom F. 117—118°, $[\alpha]_D^{18} = -14,5^\circ$ (CH_3OH ; $c = 2,5$), $[\alpha]_D^{20} = -15,1^\circ$ (W; $c = 1,95$). Ist in k. W. löslicher als in h. — *Tridekamethylcellotetrose* (?), aus Ä. unregelmäßige Prismen oder Platten vom F. 151—153°, $[\alpha]_D^{18} = -10^\circ$ (W; $c = 0,9$). (Journ. chem. Soc., London 1931. 824—29. April. Edgebaston, Univ.)

OHLE.

J. Gadamer und G. Westerborg, *Untersuchung eines Buchenholzleitchreosots*. Um Veränderungen, welche bei der Dest. unter at-Druck eintreten könnten, möglichst zu vermeiden, wurde das für vorliegende Unters. verwendete *Kreosot* unter 7—10 mm mittels einer mit RASCHIG-Ringen gefüllten Kolonne fraktioniert. Bei 22° gingen etwas W. u. phenol. Bestandteile über, zwischen 68 u. 100° die Hauptmenge, welche durch weitere Dest. in eine Anzahl von Fraktionen zerlegt wurde. Im folgenden werden die in diesen Fraktionen nachgewiesenen Prodd. kurz mitgeteilt. — 1. Fraktion 68—70° (10 mm). *Phenol* als Pikrinsäure. — 2. Fraktion 72—74° (10 mm). *o-Kresol* als 4,6-Dinitroderiv. (F. 86°). *Phenol* u. *Guajacol* als Benzoate. *o-Kresol* wurde auch mit Benzotrichlorid als *o-Kresolbenzein* nachgewiesen. — 3. Fraktion 74—76° (10 mm),

o-Kresol als o-Kresoxyessigsäure (Blättchen aus Bzn., F. 151°) durch Kondensation mit Chloressigsäure u. NaOH. — 4. Fraktion 75—76° (10 mm). Phenol u. Guajacol als Benzoate. — 5. Fraktion 80—82° (10 mm). Guajacol als Benzoat, p-Nitrobenzoat, Phenylcarbamat u. 4,6-Dinitroderiv. Ferner ein Phenolgemisch als p-Nitrobenzoate, darin o-Kresol. — 6. Fraktion 82—85° (10 mm). *Kreosol* als 6-Nitrokresolacetat (F. 135°; vgl. OBERLIN, C. 1926. I. 1971). Guajacol als 4,6-Dinitroderiv. — 7. Fraktion 97—100° (9—10 mm). *Kreosol* als Benzoat. *Homoveratrol* als 5,6-Dinitroderiv. (F. 118°; vgl. OBERLIN, I. c.). — 8. Fraktion 94—97° (9—10 mm). Ein *Keton* C₇H₁₀O (?) als *Semicarbazon*, C₆H₁₃ON₃, aus CH₃OH, F. 230° (Zers.), KMnO₄ schnell entzündend. Ob das Keton mit dem von BÉHAL im Holzgeistöl aufgefundenen Keton (angeblich ein Methylcyclohexenon) ident. ist, läßt sich noch nicht sagen. Ferner *4-Oxy-3-methoxyäthylbenzol* (4-Äthylguajacol) als 5(?)-Nitro-4-äthylguajacolbenzoat, C₁₆H₁₅O₅N, Krystalle aus CH₃OH, F. 124°. Synthese dieses Phenoläthers vgl. nachst. Ref. — 9. Rückstand. Nach Benzoylierung ein *Oxim*, C₁₄H₁₅O₂N, Krystalle aus A., F. 160°. Ferner *Kreosolbenzoat* u. *4-Äthylguajacolbenzoat*, C₁₆H₁₆O₃, Blättchen aus verd. A., F. 65° (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 307—26. Mai 1931.) LB.

K. Brand und **G. Westerburg**, *Synthese des 4-Oxy-3-methoxyäthylbenzols*. Für die Synthese dieser Verb., welche nach NENCKI u. SIEBER (1894) im Nadelholzteer, nach BÉHAL u. CHOAY (1894) im Buchen- u. Eichenholzteer vorkommen soll, sind Vff. anfangs von der Ferulasäure ausgegangen. Diese wird nach der Vorschrift von ROBINSON u. SHINODA (C. 1926. I. 389) mit schlechter Ausbeute erhalten, weil hauptsächlich ein dunkles, in Soda unl., in NaOH l., gesätt. Harz entsteht, wahrscheinlich polymeres 4-Oxy-3-methoxystyrol. Die Bldg. des letzteren wird vermieden, wenn man bei der Darst. nicht über W.-Badtemp. hinausgeht. Die sodann durch Hydrieren dargestellte Hydroferulasäure lieferte, mit Natronkalk im Vakuum dest., zwar ein Phenol, welches die von obigen Autoren für *4-Oxy-3-methoxyäthylbenzol* angegebene grüne FeCl₃-Rk. zeigte, aber nur in sehr geringer Menge. — Sodann wurde nach FINNEMORE (Journ. chem. Soc., London 93 [1908]. 1520) das Carbinol I dargestellt, zum Keton II oxydiert, dieses zu III reduziert u. darauf verseift. Das erhaltene Prod. besaß die Eigg. des 4-Oxy-3-methoxyäthylbenzols. Sein Benzoat u. dessen Nitroderiv. waren ident. mit den aus Buchenholzleichtkresol erhaltenen Verb. (vorst. Ref.).



Versuche. *Ferulasäure.* 14,6 g Vanillin, 10 g Malonsäure, 50 g Pyridin u. 1,2 g Piperidin 1½ Stdn. auf sd. W.-Bad erhitzt, sofort in verd. HCl gegossen. Nach Umkrystallisieren F. 168°. Ausbeute 73%, bei größeren Ansätzen viel geringer. — *Hydroferulasäure.* Durch Hydrieren der vorigen in k. CH₃OH mit CaCO₃-Pd, Filtrat eingedampft, mit HCl angesäuert, ausgeäthert. Aus W., F. 89—90°. In absol. Ä. mit NH₃-Gas ein flockiges, in W. sl., zerfließliches NH₄-Salz, welches aber 8,3% N enthielt. Aus diesem ein *Ag-Salz* mit ca. 73% Ag. — *Methyl-[4-(benzoyloxy)-3-methoxyphenyl]-carbinol* (*Apocynolbenzoat*) (I). Lsg. von Vanillinbenzoat in Bzl. unter Eiskühlung in äth. CH₃MgJ-Lsg. eingerührt, längere Zeit gekocht, mit Eis u. verd. H₂SO₄ zers., mit NaHSO₃-, NaHCO₃-Lsg. u. W. gewaschen. Aus A., F. 128°. — *4-[Benzoyloxy]-3-methoxyacetophenon* (*Apocyninbenzoat*) (II). Aus I mit CrO₃. F. 107,5°. — *4-[Benzoyloxy]-3-methoxyäthylbenzol* (4-Äthylguajacolbenzoat), C₁₆H₁₆O₃ (III). Aus II nach CLEMMENSEN. Mit Ä. isoliertes Prod. mit h. alkoh. KOH verseift, mit CO₂ gesätt., mit Dampf dest., Öl (nach Eugenol riechend, mit FeCl₃ in A. grün, auf Zusatz von Soda violett) benzoiliert. Blättchen aus A. + W., F. 65°. — *Nitroderiv.*, C₁₆H₁₅O₅N. III unter Eiskühlung in Gemisch von konz. u. rauchender HNO₃ eingetragen, nach 30 Min. bei 0° u. 10 Min. bei Raumtemp. mit Eiswasser versetzt, Nd. mit NaHCO₃-Lsg. verrührt, in Ä. aufgenommen. Blättrige Krystalle aus A., F. 124°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 326—35. Mai 1931. Marburg, Univ.) LB.

Georg Huppmann, *Über die Kondensation von p-Kresolmethyläther mit p-Benzochinon*. p-Kresolmethyläther, Kp. 175°, kondensiert sich in Ggw. von AlCl₃ mit p-Benzochinon in CS₂ unter Bldg. eines rotbraunen Prod. In Eg. gel. u. mit Zinkstaub reduziert, kann aus der farblosen Fl. unter gleichzeitigem Einleiten von CO₂ die Leukoverb. ausgefällt werden. Es ergibt sich in sehr guter Ausbeute ein *Di-p-kresolmethylätherhydrochinon*, C₂₂H₂₂O₄, aus CH₃·OH farblose Nadelchen, F. 138°; die Konst. steht nicht fest. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 71. 302. 27/5. 1931.)

PANGRITZ.

Ignatz Herold, *Aubépine (Anisaldehyd) und seine Darstellungsmethoden*. Die Darst. aus *p*-Kresol, Anethol u. Phenol wird beschrieben u. die Beziehungen zwischen Geruch u. Konst. bei Anisaldehyd, *p*-Methoxyacetophenon u. ähnlich konstruierten Körpern werden erörtert. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 175—79. 25/4. 1931.) ELLMER.

V. Grignard, R. Escourrou und A. Fargier, *Über die katalytische Hydrierung der Nitrile unter vermindertem Druck. Berichtigung*. Nach früheren Unterss. (C. 1925. II. 1424; vgl. auch ESCOURROU, Diss., Lyon [1925]) soll die katalyt. Hydrierung der Nitrile unter vermindertem Druck wenigstens teilweise bei der Aldiminphase stehen bleiben, während zahlreiche andere Autoren stets nur Gemische von prim. u. sek. Aminen erhalten haben (z. B. v. BRAUN u. Mitarbeiter, C. 1923. III. 1471), entsprechend der großen Neigung der Imine zur Kondensation mit sich selbst zu Hydramiden oder mit prim. Aminen zu SCHIFFSchen Basen. Vff. haben daher die früheren Verss. wieder aufgenommen, u. zwar mit denselben Nitrilen. — Benzylcyanid wurde zuerst wie l. c. bei 200° u. 220 mm mit PtO₂-Bimsstein hydriert. Aber der Katalysator war jetzt aktiver, da reichlich weiße Dämpfe auftraten u. das Destillat viel Äthylbenzol enthielt. Daher wurde bei 150° u. 80 mm mit großem H-Überschuß gearbeitet. Das Destillat aus 12 g Nitril lieferte unter at-Druck 3,5 g von 215—220°, 5 g von 230—235° u. 3 g > 235°. Das rohe Destillat gab mit HCl keinen Geruch nach Phenylacetaldehyd, enthielt also kein Imin. Die Fraktionen wurden in Ä. mit HCl-Gas behandelt. Die 1. Fraktion lieferte Phenäthylaminhydrochlorid, F. 217°, u. eine dem Amin fast gleiche Menge Benzylcyanid. Die 2. Fraktion bestand nur aus letzterem, u. die 3. Fraktion lieferte Diphenäthylaminhydrochlorid, (C₆H₅)₂NH, HCl, Krystalle, F. gegen 260°. Die 1. Fraktion ist eine Molekülverb. von prim. Amin u. Nitril, deren Zus. die des Imins ist, u. deren Kp. fast in der Mitte zwischen den Kpp. der Komponenten liegt. Daher rührt der frühere Irrtum. Setzte man die 1. Fraktion in großer Oberfläche der Luft aus, so bildeten sich Blättchen von F. 83—84° (l. c.), welche als Phenäthylamincarbonat (anscheinend Gemisch von neutralem u. saurem) erkannt wurden. — Benzonitril wurde wie l. c. mit Ni-Bimsstein bei 175° u. 13 mm hydriert. Das Destillat lieferte unter 15 mm 2 Fraktionen von 80—82° u. 180°, welche wie oben behandelt wurden. Aus der 1. Fraktion wurden Benzylaminhydrochlorid, F. 240°, u. eine dem Amin fast gleiche Menge Nitril, aus der 2. Fraktion Dibenzylaminhydrochlorid, F. 254—256°, erhalten. Die 1. Fraktion bildete an der Luft Kryställchen von neutralem Benzylamincarbonat, F. 89—90°. — Diese Resultate stimmen also mit denen der anderen Autoren überein. — Um vielleicht das Imin in Form seines Acetylderiv. zu erhalten, wurde ein Gemisch gleicher Teile Benzylcyanid u. Acetanhydrid mit Pt bei 175—180° u. 18—20 mm hydriert. Es bildete sich jedoch nur Acetphenäthylamid, C₆H₅·CH₂·CH₂·NH·CO·CH₃, roh F. gegen 45°. Daraus folgt, daß das Imin (1. Phase) sich viel schneller acetyliert als kondensiert, daß aber das Acetylderiv. sehr schnell hydriert wird u. daher nicht isoliert werden kann. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 522—27. April 1931. Lyon, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

Sudhir Chandra Niyogy, *Organoantimonverbindungen. V. Darstellung einiger substituierter Benzoessäurebenzylester und ihrer Antimonderivate*. (IV. vgl. C. 1930. II. 2889.) Vf. bespricht ausführlich die Abhandlung von GOUGH u. KING (C. 1930. I. 3774). Im Licht der hier entwickelten Amidtheorie erscheint es auffallend, daß die in der IV. Mitt. beschriebenen Benzoessäurebenzylesterstibinsäuren trypanocid völlig unwirksam sind, weil das CO₂H durch Benzyl geschützt u. die Bldg. II. Salze daher unmöglich ist. Die Unwirksamkeit muß demnach auf anderen Ursachen beruhen. — Ausgehend von der Annahme, daß zur Erzeugung eines wirksamen Trypanocids ein NH₂ in *p*-Stellung zum Stibinsäurerest vorhanden sein muß, hat Vf. die 2-Amino-benzoessäurebenzylester-5-stibinsäure darzustellen versucht. Als Ausgangsmaterial diente 5-Nitro-2-acetaminobenzoessäure (I), welche aus dem entsprechenden Aldehyd (vgl. COHN u. SPRINGER, Monatsh. Chem. 24 [1903]. 96) durch CANNIZZAROSche Rk. neben dem Alkohol erhalten wurde. Der F. von I wird von RUPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 1097; Darst. durch Nitrieren von 2-Acetaminobenzoessäure) zu 152°, von ULLMANN u. UZBACHIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 1797; Darst. durch Oxydation von 5-Nitro-2-acetaminotoluol) zu 221° angegeben. Vf. hat F. 216—217° gefunden, u. zwar auch bei Nacharbeit der Verff. genannter Autoren. Gelegentlich wurde auch die RUPESche Verb. erhalten, welche vielleicht 2-[Nitroacetamino]-benzoessäure ist, aber durch v. verd. Säuren direkt in 5-Nitro-2-aminobenzoessäure übergeführt wird. — Der Benzylester von I wurde aus dem Ag-Salz u. Benzylchlorid erhalten. Alle Verss., auch den isomeren Benzoessäure-[5-nitro-2-acetaminobenzyl]-ester aus dem entsprechen-

den Alkohol darzustellen, waren erfolglos. Durch Bromierung des 5-Nitro-2-acetaminotoluols entstand ein nicht kristallisierendes Prod. u. aus diesem mit W. ein Phenol, wahrscheinlich 5-Nitro-2-acetamino-3-oxytoluol. Der leichte Austausch des Br ist auffallend. — Um die Wrkg. längerer Acyle kennen zu lernen, wurden auch 5-Nitro-2-[propionylamino]- u. 5-Nitro-2-[isobutyrylamino]-benzoesäurebenzylester dargestellt. Der Austausch des NO_2 gegen den Stibinsäurerest erfolgte wie früher (IV. Mitt.).

Versuche. 5-Nitro-2-aminobenzylalkohol, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$. 10 g 5-Nitro-2-acetaminobenzaldehyd in eisgekühlte Lsg. von 5 g KOH in 30 ccm W. eingetragen, über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, mit W. verd., ausgeäthert. Aus A., F. 197—198°, unl. in Alkalien, l. in Säuren. — *N-Acetylderiv.*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Mit sd. Acetanhydrid. Aus A., F. 157—158°. — 5-Nitro-2-aminobenzoesäure. Aus obiger alkal. Lsg. mit HCl. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 267—268°. — *N-Acetylderiv.*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ (I). Wie oben. Gelbe Nadeln aus W., F. 216—217°. — 2-Acetaminobenzoesäure. Aus o-Aminobenzoesäure in Eg. mit Acetanhydrid. F. 185—186°. — Nitrierung: In H_2SO_4 gel., unter Eiskühlung H_2SO_4 - HNO_3 (D. 1.4) eingerührt, auf Eis gegossen. Aus W., F. 157—158° (RUPESche Verb.). Bei Wiederholung wurde I erhalten. — 5-Nitro-2-acetaminotoluol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Durch Nitrieren von Acet-o-toluidid wie vorst. Rohprod. zeigte F. 101 bis 104° (Zers.), aber nach 2-maligem Krystallisieren aus verd. A. F. 197—198°. Oxydation in sd. W. nach Zusatz von MgSO_4 mit KMnO_4 ergab I. — 5-Nitro-2-acetamino-3-oxytoluol (?), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$. Voriges in sd. Chlf. (+ Spur J) langsam mit Br-Lsg. versetzt, 4 Stdn. gekocht, nach Stehen über Nacht abdest., teigiges Prod. mit W. gewaschen. Nadeln aus W. (Kohle), F. 141—142°, l. in verd. Alkali. Mit FeCl_3 gelb, mit Phenyl-diazoniumlsg. rot. — 2-[Propionylamino]-benzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. o-Aminobenzoesäure u. Propionylchlorid in Pyridin 3 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen. Aus A., F. 120—121°. — 5-Nitroderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$. In H_2SO_4 -Eg. unter Kühlung. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 199—200°. — 2-[Isobutyrylamino]-benzoesäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. o-Aminobenzoesäure u. Isobutyrylchlorid in Bzl. 6 Stdn. gekocht, Bzl. abdest., nach Stehen abgepreßt. Platten aus Bzl. (Kohle) + Bzn., F. 129—130°. — 5-Nitro-2-acetaminobenzoesäurebenzylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. I in Aceton mit feuchtem Ag_2O umgesetzt, getrocknetes Ag-Salz in Bzl. mit Benzylchlorid 6 Stdn. gekocht, Filtrat verdampft. Nadeln aus A., F. 175—176°. — 5-Nitro-2-[propionylamino]-benzoesäurebenzylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$. Analog, jedoch Ag-Salz aus Na-Salz u. AgNO_3 . Hellgelbe Nadeln aus A., F. 122—123°. — 5-Nitro-2-[isobutyrylamino]-benzoesäurebenzylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. 2-[Isobutyrylamino]-benzoesäure wie oben nitriert, Rohprod. in sd. verd. Soda gel., mit verd. HNO_3 neutralisiert, Filtrat mit AgNO_3 gefällt, weiter wie oben. Gelbliche Nadeln aus A., F. 129—130°. — 5-Amino-2-acetaminobenzoesäurebenzylesterhydrochlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Nitroverb. in feuchtem Bzl. mit amalgamiertem Al reduziert, Filtrat (grün fluorescierend) getrocknet, HCl eingeleitet, A. zugeben. Aus Chlf.-A. + Bzl., F. 219—220° (Zers.). — 5-Amino-2-[propionylamino]-benzoesäurebenzylesterhydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, F. 187—188° (Zers.). — 5-Amino-2-[isobutyrylamino]-benzoesäurebenzylesterhydrochlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, aus Chlf.-A. + PAe., F. 207—208° (Zers.). — 2-Acetaminobenzoesäurebenzylester-5-stibinsäures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NSbNa}$, aus CH_3OH + A. hellrot. — 2-[Propionylamino]-verb., $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{NSbNa}$. — 2-[Isobutyrylamino]-verb., $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NSbNa}$. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 59—69. Febr. 1931. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

A. L. Patterson und T. N. White, Röntgenuntersuchung gewisser Derivate des Cyclohexans: I. Allgemeine Übersicht. Strukturprobleme des Cyclohexanrings, Vork., Darst., Eigg. der Oxy- u. einiger Methoxyderiv., Stereochemie der natürlich vorkommenden Cyclohexanhexole, Methoden der Röntgenanalyse. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 76—85. Mai 1931. Montreal, Mc GILL Univ.)

SKALIKS.

A. L. Patterson und T. N. White, Röntgenuntersuchung gewisser Derivate des Cyclohexans: II. Quebrachit. (I. vgl. vorst. Ref.) Quebrachit (Methyl-l-inosit) erwies sich nach der Röntgenanalyse als monoklin (nicht rhomb.), wie frühere kristallograph. Unterss. angaben). Die Größe des Elementarkörpers ergab sich aus Drehaufnahmen zu: $a = 6,60$, $b = 7,15$, $c = 8,65$ Å; $\beta = \sim 90^\circ$. 2 Moll. $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5\text{OCH}_3$ im Elementarkörper. Raumgruppe wahrscheinlich C_2^2 (C_2 p 2 nach HERMANN). Quebrachit von Hevea brasiliensis u. von Heterodendron oleaeifolium sind ident. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 86—90. Mai 1931.) SKALIKS.

T. N. White, Röntgenuntersuchung gewisser Derivate des Cyclohexans. III. l-Inosit, i-Inosit und Quercit. (II. vgl. vorst. Ref.) Kristallograph. Unters. des l-Inosit (F. 240°)

machte die monoklin-sphenoid. Krystallklasse wahrscheinlich. D_{20}^{20} 1,598. $[\alpha]_D = -65,8^\circ$. Drehkrystallogramme ergaben: $a = 6,17$, $b = 9,11$, $c = 6,83$ Å; $\beta = 106,6^\circ$. 2 Moll. $C_6H_{12}O_6$ im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^2 ($C_2 p 2$). — *i-Inosit* (F. 220°). D 1,58. $a = 6,64$, $b = 12,0$, $c = 19,7$ Å; $\beta = 105,8^\circ$. 8 Moll. $C_6H_{12}O_6$ im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^5 ($C_{2h} p a 2$). Die Moll. sind zu je 2 bzw. 4 assoziiert. — *Quercit* (F. 234°). D 1,5806. $a = 6,83$, $b = 8,53$, $c = 6,45$ Å; $\beta = 110^\circ 57'$. 2 Moll. $C_6H_{12}O_6$ im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^2 ($C_2 p 2$). — Am Schluß der Arbeit werden die wichtigsten Daten der 3 untersuchten Substanzen, zusammen mit denen für *Quebrachit* u. *i-Inosit-Dihydrat*, in einer Tabelle vereinigt. Die auffällige Übereinstimmung der DD . u. Gittergrößen wird diskutiert. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 91—100. Mai 1931.) SKALIKS.

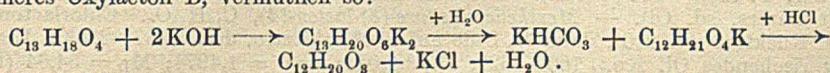
G. Vavon und **M. Barbier**, *Über die Dehydratisierung einiger sekundärer cis- und trans-Cyclanole*. Im Anschluß an die ausgedehnten Unters. über die substituierten sek. cycl. Alkohole (C. 1930. II. 2894 u. früher) u. deren Konfigurationsbest. auf der Grundlage der ster. Hinderung haben Vff. untersucht, ob die Leichtigkeit, mit der sich jene Alkohole dehydratisieren, ebenfalls eine Funktion der cis-trans-Struktur ist. Der Dehydratisierungsgrad wurde ohne Isolierung der Rk.-Prodd. einfach durch Titrierung der gebildeten Äthylen-KW-stoffe mit Br ermittelt. Schwierigkeiten bereitete zunächst die Auswahl des Katalysators. Konz. H_2SO_4 wirkt zu heftig; verd. H_2SO_4 löst sich nicht. Auch Benzolsulfonsäure löst sich zu wenig. H_3PO_4 gab in gewissen Fällen gute Resultate, löst sich aber zu langsam. J ist ein guter Katalysator, besitzt aber andere Nachteile. Schließlich wurde als zweckmäßig befunden, den Alkohol in dem gleichen Gewicht Butyläther, welcher 3% H_2SO_4 enthielt, zu lösen. Wegen des großen Geschwindigkeitsunterschieds der beiden Isomeren eines Paares mußte die Dehydratisierung meist bei verschiedenen Temp. vorgenommen werden; diese wurden aber immer so gewählt, daß die bei tiefer Temp. ausgeführte Dehydratisierung schneller verlief als die bei hoher Temp. ausgeführte, so daß kein Zweifel aufkommen konnte. — Untersucht wurden: *Cyclohexanol*, sein *o-Methylderiv.* (cis u. trans), *o-Äthylderiv.* (cis u. trans), *o-Propylderiv.* (cis u. trans), *o-Isopropylderiv.* (cis u. trans), *p-Isopropylderiv.* (trans), *o-Butylderiv.* (trans), *p-Butylderiv.* (cis u. trans), *p-tert.-Butylderiv.* (cis u. trans), *o-Cyclohexylderiv.* (cis u. trans), α,α' -*cis-cis-Dipropylderiv.* (cis u. trans). *Cyclopentanol*, sein α -*Propylderiv.* (trans), α -*Isopropylderiv.* (cis u. trans), α,α' -*cis-cis-Dipropylderiv.* (cis u. trans). *Neomenthol* u. *Menthol*, *Isoborneol* u. *Borneol* [cis u. trans bezieht sich auf OH u. Radikal.]

In einer Tabelle sind die Zeiten zusammengestellt, welche diese Alkohole zu einer Dehydratisierung von 25% benötigen. Daraus ergibt sich folgendes: 1. Die Cyclopentane dehydratisieren sich leichter als die Cyclohexane. 2. Die *o*-Alkylcyclohexane dehydratisieren sich schneller als die *p*-Isomeren. 3. Die trans-Cyclohexane ordnen sich nach abnehmender Dehydratisierungsleichtigkeit in die Reihe C_4H_9 , C_2H_5 , $i-C_3H_7$, C_3H_7 , H , CH_3 . Bei den cis-Alkoholen variieren die Geschwindigkeiten wenig. 4. Bei jedem Paar (ausgenommen Dipropylcyclopentanol) *dehydratisiert sich das cis-Isomere viel leichter als das trans-Isomere*. — Der letzte Befund ist der wichtigste. Denn er widerspricht der meist als selbstverständlich angenommenen Regel, nach welcher sich von 2 Isomeren dasjenige am leichtesten dehydratisiert, in dem H u. OH, welche austreten, am nächsten zueinander stehen. Danach müßten sich, wenn der am tertiären C-Atom stehende H austritt, die trans-Alkohole am leichtesten dehydratisieren, während der Vers. das Gegenteil lehrt. Man muß also entweder jene Regel oder die Konfigurationsbest. durch ster. Hinderung verwerfen. Vff. besprechen ausführlich die Gründe, welche zugunsten des letzteren Verf. sprechen. Übrigens hat sich auch in der Äthylenreihe die VAN'T HOFFsche Regel der cis-Abspaltung, welche lange Jahre als undisputierbar galt, durch die Unters. von MICHAEL als unrichtig erwiesen: Die trans-Abspaltung von $HHal$ oder $(Hal)_2$ ist die begünstigste Rk. Die Dehydratisierungsleichtigkeit der Cyclanole scheint mit der mehr oder weniger großen Stabilität der letzteren zusammenzuhängen. Die cis-Alkohole scheinen in der Tat weniger beständig zu sein, da sich ihre Na-Derivv. oberhalb 200° in die der trans-Alkohole umlagern. — Vff. haben noch die 3 folgenden isomeren acycl. Alkohole miteinander verglichen: *Dibutyl-*, *Butyl-sec.-butyl-* u. *Di-tert.-butylcarbinol*. Letzteres dehydratisiert sich am leichtesten, obwohl sich kein H in Nachbarschaft zum OH befindet. Die Rk. muß also mit einer Umlagerung verbunden sein. — Aus der Unters. folgt, daß obige Regel zu verwerfen ist (vgl. auch HÜCKEL u. Mitarbeiter, C. 1930. I. 1127). — Für die Verss. wurden die Gemische in zugeschn. Ampullen im Thermo-

staten erhitzt. Meist benutzte Temp. 140 u. 160, in einigen Fällen 122°. Zur Kontrolle des Rk.-Verlaufs wurde eine Ampulle in Chlf. zerbrochen, überschüssige Br-Lsg. (4 g im l), 5-n. H₂SO₄ u. KJ zugegeben u. mit Thiosulfat zurücktitriert. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 567—82. April 1931. Nancy, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

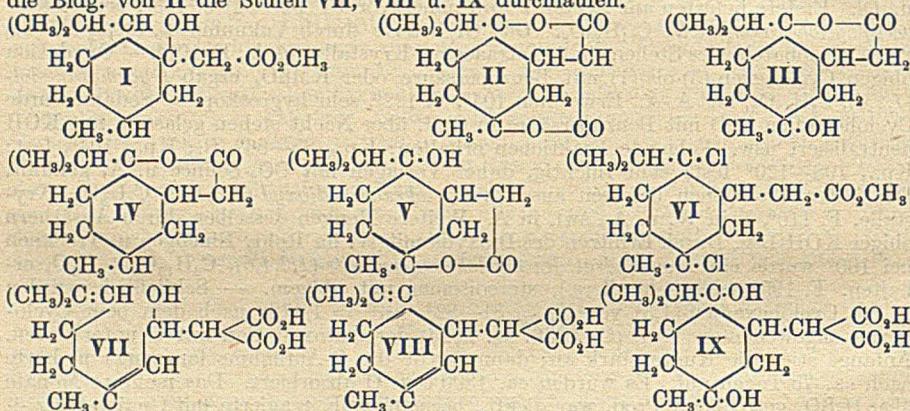
N. D. Zelinsky und A. N. Titowa, *Oxydation des Cyclohexadiens mit Permanganat, Benzopersäure und freiem Sauerstoff*. Als Ausgangsmaterial diente cis-Chinit (F. 102°). Derselbe wurde mit 2 Moll. KHSO₄ sehr langsam dest., Destillat in Scheidetrichter (Kältegemisch) gesammelt, obere Schicht mit Alkali gewaschen, getrocknet u. dest. Unter 760 mm 4 Fraktionen zwischen 85 u. 90°, wesentlich *Cyclohexadien-(1,4)*. Ausbeute 40%. Außerdem Cyclohexen-(3)-ol-(1) u. noch höher sd. Prodd. — Mit 2 Moll. MgSO₄ lieferte Chinit unter 755 mm 3 Fraktionen zwischen 80 u. 87°, wesentlich *Cyclohexadien-(1,3)*. — Mit nur 1 Mol. KHSO₄ oder MgSO₄ entsteht hauptsächlich *Cyclohexen-(3)-ol-(1)*, C₆H₁₀O, Kp.₇₆₃ 164—164,5° (über K₂CO₃); D.₂₃⁴ 0,9845; n_D²² = 1,4851; M_D = 28,55 (ber. 28,76). — Fraktion 85—87° (760 mm) des Cyclohexadiens (1,4) wurde mit 1⁰/₁₀ig. KMnO₄-Lsg. in CO₂-at bei nicht über 0° oxydiert, Filtrat mit CO₂ gesätt., abgedampft. Ausscheidung großer Krystalle von *Cyclohexanerythrit* [*Cyclohexantetrol-(1,2,4,5)*], C₆H₁₂O₄ + 2H₂O, 6-eckige Prismen aus W., F. wasserfrei 241—242°, leicht verwitternd, ziemlich süß schmeckend. Ist vielleicht eine Racemform des von v. LIPPMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 1161) aus Zuckerrübensaft isolierten opt.-akt. cycl. Erythrits von F. 224°. — Das nach Abscheiden obiger Krystalle verbleibende dicke Öl wurde mit Acetanhydrid erwärmt. Erhalten Krystalle u. Öl. Erstere lieferten aus Aceton 2 Fraktionen von FF. 52—54° u. 168°, beide *Tetraacetylcyclohexanerythrit*, C₁₄H₂₀O₈. Das Öl lieferte durch Vakuumdest. (Kp.₂ 220 bis 240°) u. monatelanges Stehen ein 3. Tetraacetat, Krystalle aus A., F. 101°. — Oxydation obigen Cyclohexen-(3)-ols-(1) mit Benzopersäure oder KMnO₄ ergab *Cyclohexantriol-(1,2,4)*, C₆H₁₂O₃, aus A.-Ä., Erweichen 104°, F. 122°, sehr hyroskop. — Sodann wurde Cyclohexadien-(1,4) mit Benzopersäure in Chlf. über Nacht stehen gelassen, mit KOH neutralisiert usw. Folgende Fraktionen erhalten: Kp.₂₅ 85—86°, fl.; Kp.₂₀ 104°, fest; Kp.₁₁ 108—120° fest; sehr flüchtig, daher Vorlagen mit CO₂-Schnee u. A. gekühlt. Die festen Fraktionen lieferten aus Lg. *Cyclohexandiendioxyd-(1,2,4,5)*, C₆H₈O₂, Krystalle, F. 110°, l. in W. u. Ä., swl. in A. Weitere Mengen desselben durch Ausäthern obiger KOH-Lsg. Durch Erhitzen des Dioxyds mit W. im Rohr, Einengen u. Trocknen bei 100° wurde ein *Monohydrat des Cyclohexanerythrits-(1,2,4,5)*, C₆H₁₂O₄ + H₂O, erhalten, F. 195° (schwache Zers.), stereoisomer mit obigem. — Schließlich wurden 11,8 g Cyclohexadien-(1,3) von Kp.₇₆₀ 81—82°, n_D¹⁸ = 1,4788 nach dem beim Cyclohexen angewendeten Verf. (C. 1930. II. 2523) der Autoxydation mit O unterworfen. Anfangs stieg die Kurve stark an; dann wurde die O-Aufnahme langsamer u. hörte nach ca. 75 Tagen auf. Es wurden ca. 1800 ccm O absorbiert. Das mehrere Monate über H₂SO₄ getrocknete Prod. war dickfl., bernsteingelb, reagierte mit Guajac-Harz + Ferrosalzen intensiv (Superoxyd) u. besaß die Zus. C₆H₈O₂. Die Konsistenz spricht aber dafür, daß wenigstens 2 Moll. mittels der Doppelbindung kondensiert sind (mehrere Möglichkeiten). Die Ursache, weshalb die Oxydation nach Aufnahme von 1800 ccm O zum Stillstand kommt, ist vielleicht darin zu suchen, daß das im nicht absol. trockenen O enthaltene W. anfangs den Prozeß beschleunigt, später verzögert (weiteres vgl. Original). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1399—1406. 10/6. 1931. Moskau, Univ.) Lb.

Richard Kuhn und Max Hoffer, *Die Konstitution der Citrylidenmalonsäure*. (Vgl. C. 1930. II. 2632.) Die als „*Citrylidenmalonsäure*“ bekannte Verb. (kurz Cm) besitzt keineswegs die Eigg. einer dem Ester (CH₃)₂C : CH · CH₂ · CH₂ · C(CH₃) : CH · CH : C(CO₂R)₂ entsprechenden Säure. Sie schmeckt nicht sauer, sondern bitter, ist in Soda u. verd. k. NaOH unl. u. gegen H u. Br gesätt., während der Ester 3 H₂ addiert. Daraus folgt, daß Cm tricycl. ist, indem wohl 2 Doppelbindungen zur Bldg. von Lactonringen, die 3. zur Bldg. eines C-Ringes verbraucht worden sind. — Mit 1 Mol. w. verd. NaOH reagiert Cm glatt wie folgt: C₁₃H₁₈O₄ + NaOH + H₂O = C₁₂H₂₀O₃ + NaHCO₃. Die neue Verb. ist ein Oxy lacton (Oxy lacton A). Das OH ist sehr schwer acylierbar, aber durch HCl leicht gegen Cl austauschbar (Chlorlacton A). OH u. Cl sind offenbar tertiär gebunden. Durch Kochen mit überschüssiger Lauge u. Ansäuern entsteht ein isomeres Oxy lacton B, vermutlich so:



Es kann auch aus Oxy lacton A u. Lauge erhalten werden, verhält sich ähnlich wie A

u. liefert ein Chlorlacton B. Die Isomerie beruht darauf, daß sich der zuerst geöffnete Lactonring nach Öffnung des 2. Lactonringes beim Ansäuern wieder schließt. Denn beide Oxylactone liefern mit $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ denselben Dichlormethylester. Chlorlacton A gibt beim Erhitzen HCl ab unter Bldg. eines ungesätt. Lactons $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$, welches zu einem gesätt. Lacton $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ hydrierbar ist. — Nach diesen Befunden kommen für Cm a priori mehrere Formeln in Betracht (vgl. Original). Für die richtige Wahl ist zunächst maßgebend, daß der oxydative Abbau der Cm keine α,α -Dimethylglutarsäure oder α,α -Dimethylbernsteinsäure, wohl aber Aceton geliefert hat. Sodann hat WALLACH (LIEBIGS Ann. 323 [1902]. 151; 353 [1907]. 313) durch Dehydratisierung des Mentholessigesters (I) mit KHSO_4 neben Menthenessigester ein gesätt. Lacton $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (IV) erhalten, dessen Konstanten mit denen des aus der Cm erhaltenen Lactons $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ auffallend übereinstimmen. Trifft die Identität zu, so ist für Cm Formel II sehr wahrscheinlich. Da nun WALLACHS Lacton (aus opt.-akt. Menthon) opt.-akt., das der Vff. aber inakt. ist, haben Vff. WALLACHS Synthese, von „synthet.“ Menthol ausgehend, wiederholt. Das so erhaltene Lacton war mit dem aus der Cm ident., auch bzgl. der WALLACHSchen Beobachtung, daß es durch HJ-Eg. in ein kristallisiertes Isomeres übergeführt wird. Formel II für Cm ist demnach richtig. Weiter ergaben sich folgende Formeln: III für Oxylacton A, V für Oxylacton B, entsprechend für die Chlorlactone, VI für den Dichlormethylester. — Die Bildungsweise der Cm steht offenbar in Beziehung zur Bldg. von Cymol aus Citral. Legt man dieser den von VERLEY (Bull. Soc. chim. France [3] 21 [1899]. 408) angenommenen Rk.-Mechanismus zugrunde, so würde die Bldg. von II die Stufen VII, VIII u. IX durchlaufen.



Versuche. *Menthanmalonsäure*-(3)-dilacton-(1,4) („Citrylidenmalonsäure“),

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (II). Nach VERLEY (l. c.) u. KNOEVENAGEL (D.R.P. 156 560). Prismen aus Essigester, A. oder viel W., F. 186° (korr.). Der eine Lactonring wird durch alkoh.-wss. Lauge rasch gespalten (Titrierung). — *Menthanol*-(1)-essigsäure-(3)-lacton-(4) (Oxylacton A), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (III). 24 g II mit 70 ccm W. u. 20 ccm 5-n. NaOH 2 Stdn. erwärmen, abgesaugtes Prod. in Chlf. aufnehmen. Derbe Prismen aus Bzl.-Pae., Ä. oder viel W., F. $123\text{--}123,5^\circ$ (korr.). — *Menthanol*-(4)-essigsäure-(3)-lacton-(1) (Oxylacton B), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (V). 24 g II mit 12–15 g KOH in 50 ccm W. ca. 2 Stdn. kochen, mit 5-n. H_2SO_4 ansäuern, mit Chlf. ausschütteln, mit PAe. fällen. Stäbchen aus Bzl.-Pae., F. $118\text{--}119^\circ$ (korr.), aus CCl_4 Nadeln. — *1-Chlormenthanessigsäure*-(3)-lacton-(4) (Chlorlacton A), $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$. III in Esg. mit HCl sättigen, nach Stehen im Vakuum abdest. Prismen aus Chlf. + PAe., dann Ä., F. $89\text{--}90^\circ$. Das Cl wird durch methylalkoh. AgNO_3 glatt abgespalten. — *4-Chlormenthanessigsäure*-(3)-lacton-(1) (Chlorlacton B), $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$. Ebenso aus V. Rohprod. in Chlf. lösen, mit W. u. Soda waschen, trocknen, verdampfen, mit PAe. an k. Ort stehen lassen. Prismen aus Ä.-Pae., F. $59,3\text{--}60,5^\circ$. — *1,4-Dichlormenthanessigsäure*-(3)-methylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (VI). III, V oder die Chlorlactone in CH_3OH unter Eiskühlung mit HCl sättigen u. stehen lassen. Prismen aus CH_3OH , F. $123,5\text{--}124^\circ$ (korr.). Alkoh. KOH versetzt u. spaltet 1 HCl ab (dickes, nicht unzers. sd. Öl). — *Menthenessigsäure*-(3)-lacton-(4), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Chlorlacton A unter Rückfluß auf 200° , dann $\frac{1}{2}$ Stde auf 290° erhitzt u. dest. ($287\text{--}290^\circ$). Eigenartig riechendes Öl, Kp_{11} $160\text{--}162^\circ$; D_4^{19} 1,041; n_D^{19} = 1,4974; M_D = 54,64 (ber. $54,37$). — *Menthanessigsäure*-(3)-lacton-(4), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (IV). Durch Hydrieren des

vorigen in A. mit PtO_2 . Trennung von einer durch teilweise Öffnung des Lactonringes gebildeten gesätt. Säure durch Soda. Terpenartig riechendes Öl, $K_{p,11}$ 156—158°; D_4^{20} 1,015; $n_D^{20} = 1,4820$; $M_D = 55,09$ (ber. 54,84). — *Isomeres Lacton*. IV in Eg. mit rotem P u. HJ (D. 1,7) 3 Stdn. kochen, mit W.-Dampf abblasen. Spieße aus PAe., F. 96,5—97,5°. — Synthese von IV: „Synthet. Menthol“ (SCHIMMEL) von $[\alpha]_D^{20} = -14,7^\circ$, entsprechend einem Geh. von 29% an l-Menthol, was jedoch nicht störte, mit CrO_3 -Gemisch zu Menthon oxydiert, dieses mit Bromessigsäuremethylester in h. Bzl. mit Zn versetzt. Erhalten „inakt.“ *Mentholessigsäuremethylester* (I), $K_{p,12}$ 138 bis 139°. Diesen mit doppelter Menge KHSO_4 unter Rückfluß 1 Stde auf 150—160° erhitzt, in Ä. aufgenommen, fraktioniert. Bis 146° (11 mm) gingen Menthen- u. Mentholessigester über, dann folgte IV. $K_{p,11}$ 154—159°; D_4^{20} 1,015; $n_D^{20} = 1,4805$. Das daraus wie oben dargestellte isomere Lacton zeigte F. 93,5—95°; Misch-F. mit obigem 95—97°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1243—52. 10/6. 1931. Heidelberg, Kaiser Wilh.-Inst. f. mediz. Forsch.)

LINDENBAUM.

Werner Nagel, Zur Kenntnis des Schellacks. VI. *Trennung von Aleuritinsäure und Schellolsäure*. (V. vgl. C. 1927. I. 2071.) Zur Entfernung der Aleuritinsäure, einer Trioxypalmitinsäure, aus dem Reinharz des Schellacks wird nunmehr die Hydrolyse mit NaOH an Stelle von KOH ausgeführt. Die erhaltenen Na-Salze der *Aleuritinsäure* u. *Schellolsäure* werden zur Abtrennung von Na_2CO_3 (nach Einleitung von CO_2 in das Filtrat) mit A. extrahiert, ihre wss. Lsg. mit BaCO_3 von Schmierstoffen befreit u. die mit HCl in Freiheit gesetzten Säuren mittels Ä. in einen l. u. einen unl. Anteil getrennt. Ersterer bestand aus Schellolsäure u. den amorphen Harzsäuren, letzterer aus Aleuritinsäure. In keinem Falle gelang es, ohne vorherige Hydrolyse mit starken Laugen Aleuritinsäure oder irgendeine Spaltsäure zu isolieren. Weder ließ sich aus unhydrolysiertem Schellackreinharz das in k. W. l. Zn-Salz der Schellolsäure isolieren, noch führten Verss., die Ba-Salze der Aleuritinsäure u. Schellolsäure, die im Gegensatz zu denen des unhydrolysierten Reinharzes wasserl. sind, zu Hilfe zu nehmen, zum Ziel. Aleuritinsäure ist also im Schellack in Bindung vorhanden. Ihre 3 Hydroxylgruppen lassen sich quantitativ durch Ermittlung der Hydroxylzahl des Methylresters festlegen. Das wohldefinierte Hydrazid läßt sich einerseits in Trioxypentadecylamin, andererseits in den disubstituierten Trioxypentadecylharnstoff überführen. Die Veresterung der Aleuritinsäure, der auf Grund der Oxydation mit Permanganat, wobei sich Azelainsäure u. Heptanol-7-carbonsäure-(1) bilden, die Konst. $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$ zukommt, ermöglicht eine Acylsubstitution der freien OH-Gruppen, die mit der unveresterten Säure nicht gelingt.

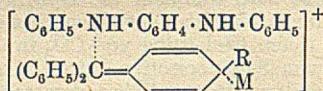
Versuche. *Aleuritinsäure, K-Salz* $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{K}$, kristallin.; *Ba-Salz*, körnige Krystalle; *Zn-Salz*, Nadeln, unl. in k. u. h. W. — *Schellolsäure, K-Salz*, amorph u. hygroskop.; *Ba-Salz*, amorph; *Zn-Salz*, Nadeln; *Pb-Salz* $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Pb}$, Krystalle. — Genaue Beschreibung der Trennung von Aleuritinsäure u. Schellolsäure. — *Triacetylaleuritinsäuremethylester* $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_8$. Aus Aleuritinsäuremethylester u. Acetylchlorid. $K_{p,0,15}$ 232—234, neutral reagierendes Öl. Für den Methylrest wurde eine Hydroxylzahl von 15,93 bzw. 16,09 ermittelt (theoret. 16,04). — *Aleuritinsäurehydrazid* $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus dem Methylrest (F. 63—64°) mit Hydrazinhydrat, F. 139—140°. — *Azid*, aus A. Nadeln, Zers. ca. 50°, ist ziemlich beständig. — *N,N'-Bis-[trioxypentadecyl]harnstoff* $\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}_5\text{N}_2$. Aus dem Azid mit W. in der Hitze, F. 122—123°. — *Trioxypentadecylurethan* $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}$. Aus dem Azid mit absol. A. Aus Essigester F. 73—74°. — *Trioxypentadecylamin*. Aus dem Urethan mit konz. HCl im Bombenrohr. Aus W. Blättchen, F. infolge Verunreinigungen unscharf bei 110—125°. — Bei der Einw. v. Benzoylchlorid auf Aleuritinsäuremethylester entstand ein uneinheitliches Substitutionsprod. (Wissenschl. Veröffentlich. Siemens-Konzern 10. 108—18. 18/3. 1931. Siemensstadt, Forsch.-Lab.)

HELLREGEL.

Ch. Courtot und R. Evain, Laboratoriumsnotizen. Vff. haben ein gutes Verf. für die Darst. des *Benzidinsulfons* ausgearbeitet. — 92 g gepulvertes Benzidin unter Kühlung in 800 g 21%ig. Oleum anteigen (Temp. nicht über 80°), 4—5 Stdn. bei 70 bis 80° rühren, auf Eis gießen, Sulfat nach einigen Stdn. absaugen, in W. suspendieren (Klumpchen vermeiden), mit 20%ig. NaOH alkalisieren, Nd. lauwarm absaugen, mit W. waschen. Nicht angegriffenes Benzidin mit sd. A. entfernen, in h. 10%ig. HCl lösen, Filtrat mit Alkali fällen, Prod. mit W. waschen, nach Bedarf aus A. umkristallisieren. Ausbeute ca. 70%. Schwächeres Oleum liefert nur Sulfonsäuren; stärkeres verbessert die Ausbeute nur wenig; weniger Oleum verringert die Ausbeute. — *Benzidinsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, ist ein lebhaft gelbes Pulver u. bildet aus A. gelbbraune Nadeln,

F. 327—328°, l. in Aceton, swl. in A., Eg., sonst unl. Die Lsgg. fluorescieren grün. Das Sulfon ist schwach bas.; die Salze mit starken Säuren werden leicht hydrolysiert. Das Hydrochlorid bildet bei langsamer Krystallisation bis zu 15 cm lange Nadeln. Die Diazotierung gelingt gut, wenn man in 5 Teilen konz. H_2SO_4 löst, auf Eis gießt u. Nitrit in geringem Überschuß zugibt; tiefbraune, klare Lsg. — *Diacetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_4N_2S$, grünlichgraues Pulver, F. ca. 382—383°, etwas l. nur in h. Eg. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{26}H_{18}O_4N_2S$, gelblichgraue Blättchen aus Nitroblz., F. 384—385°, meist unl. (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 527—30. April 1931.) LINDENBAUM.

W. Dilthey, *Konstitution und Farbe. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. XIV.)* (XIII. vgl. C. 1931. I. 2471.) Vf. weist die Kritik, welche LIFSCHITZ (C. 1931. I. 776) an den Ergebnissen seiner Unters. geübt hat, zurück u. hält an der Annahme fest, daß in einem farbigen Carbeniumsalz $[R_3C^+]X^-$ das zentrale C-Atom fakt. koordinativ ungesätt. ist. Da die Ausfüllung dieser Lücke in allen Fällen Farblosigkeit nach sich zieht, so ist die Hypothese, daß die Farbe mit dieser Lücke in Beziehung stehe, von Willkür freier als alle anderen Hypothesen. — Die Blaufärbung, welche N,N' -Diphenyl-p-phenyldiamin mit Tritylsalzen u. auch mit $(C_6H_5)_3CCl$ gibt, erklärt LIFSCHITZ ohne experimentellen Beleg mit der als merichinoïd bezeichneten nebenst. Formulierung. Vf. hat diese Auffassung als falsch erwiesen. Man kann nämlich den Träger der Blaufärbung leicht fassen, wenn man je 1 Mol.



Diamin u. $(C_6H_5)_3CCl$ in CS_2 aufeinander wirken läßt. Im Verlaufe von 3—4 Tagen fallen blaue Prismen von F. 182—183° u. der Zus. $C_{36}H_{30}N_4$, HCl aus. Sie enthalten also den Tritylrest gar nicht, sondern sind das *Hydrochlorid* des von PICCARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **46** [1913]. 1843) dargestellten *Chinhydrons aus N,N' -Diphenyl-p-phenyldiamin* u. N,N' -Diphenylchinondiimin; die empir. Formel ist $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5$, HCl. Man erhält es auch, wenn man in eine CS_2 -Lsg. von Diamin u. Diimin HCl leitet. Das *freie Chinhydron*, $C_{36}H_{30}N_4$, entsteht aus dem Hydrochlorid in CH_3OH mit NH_4OH u. bildet braungelbe Krystalle aus A., F. 132—135°. Lsg. in konz. H_2SO_4 violett, in Eg. bläulichgrün, auf Zusatz von etwas W. blau, von viel HCl violett. Liefert mit HCl-Gas in CS_2 das Hydrochlorid zurück. Welche Rolle das $(C_6H_5)_3CCl$ spielt, steht noch nicht fest. Die Dehydrierung wird hauptsächlich durch den Luft-O bewirkt. — Anschließend folgen einige Bemerkungen zu den Abhandlungen von BURAWOY (C. 1931. I. 1881 u. früher). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1280—85. 10/6. 1931. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Rajendra Nath Sen und Sudhansu Kumar Banerjee, *Untersuchungen über Tetraphenylmethanderivate: Nichtchinoide Farbstoffe. I.* Vf. haben gefunden, daß man in allen 4 Kernen substituierte *Tetraphenylmethanderiv.* erhält, wenn man geeignete Triphenylcarbinolderiv. mit geeigneten Benzolderiv. in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat erhitzt, z. B.: $(NH_2 \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2 = C(C_6H_4 \cdot NH_2)_4 + H_2O$. Man darf ohne weiteres annehmen, daß bei freier p-Stellung p-Kondensation, andernfalls o-Kondensation eintritt. Die Ausbeuten betragen 60—80%. Bemerkenswert ist nun, daß diese Verbb. mit NH_2 - bzw. OH-Gruppen in allen 4 Kernen mehr oder weniger tief gefärbt sind u. Farbstoffeigg. besitzen, obwohl sie weder Chromophore enthalten noch eine chinoide Struktur zulassen. Man muß wohl annehmen, daß $C(C_6H_5)_4$ selbst ein farbloses Chromogen ist, in welchem durch Eintritt von geeigneten Auxochromen sichtbare Färbung entwickelt wird. Ähnliche $C(C_6H_5)_4$ -Deriv. vgl. C. 1931. I. 3462. — Bzgl. des Einflusses der verschiedenen Auxochrome ist zu sagen, daß die NH_2 -Verbb. bessere Farbstoffe sind als die OH-Verbb., u. daß wenigstens 3 Auxochrome zur Entw. färb. Eigg. erforderlich sind. Bzgl. der NH_2 -Verbb. gilt folgendes: 1. Ihre Färbung in starken Säuren verändert sich beim Verdünnen erheblich. 2. Sie färben Wolle u. Seide aus mineral-saurem Bade in blaueren Tönen als aus essigsäurem Bade. Die alkal. Lsgg. der OH-Verbb. fluorescieren etwas.

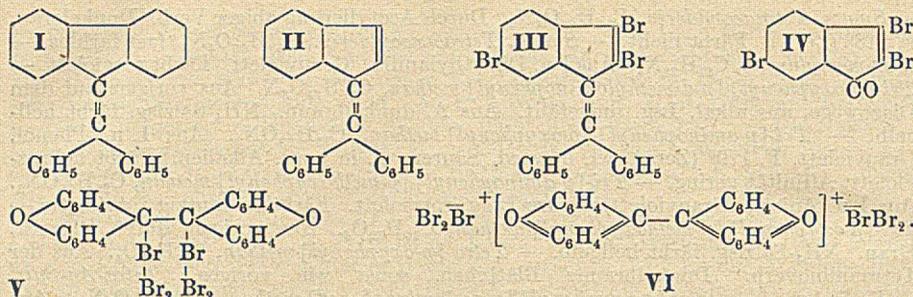
Versuche. *Tetra-[p-aminophenyl]-methan*, $C_{22}H_{24}N_4$. 2,5 g Pararosanilinbase (I), 5 g Anilin u. 10 g Na-Acetat 8 Stdn. auf 160° erhitzt, Anilin mit W.-Dampf entfernt, mit 5-n. HCl ausgezogen, mit NH_4OH gefällt, Nd. mit sd. W. u. nach Trocknen mit sd. Chlf. u. A. gewaschen. Violettschwarze Blättchen aus A., F. > 280°. Lsgg. in Mineralsäuren blauviolett, in Essigsäure rotviolett. Essigsäure Lsg. färbt blauviolett, mineral-säure blau. — *Symm. Tetramethylderiv.*, $C_{22}H_{32}N_4$, aus A. mikrokristallin. Lsgg. in A. rotviolett, in Essigsäure blauviolett, in Mineralsäuren grünblau. Färbt hellblau. — *Monoacetylderiv.*, $C_{27}H_{26}ON_4$. Aus I u. Acetanilid. Grauviolett. Färbt bräunlichgrau.

— *Symm. Tetraacetylderiv.*, $C_{33}H_{32}O_4N_4$. Durch Acetylierung obiger Verb. Dunkelgrau, F. 218° (Zers.). Färbt nicht. — *Symm. Tetrabenzoylderiv.*, $C_{53}H_{40}O_4N_4$, fast farblos. — *N-Dimethylderiv.*, $C_{27}H_{25}N_4$. Aus I u. Dimethylanilin. Grauviolett. Färbt rotviolett. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[p-dimethylaminophenyl]-methan*, $C_{27}H_{25}O_3N$. Aus vorigem auf dem Diazowege, aus alkal. Lsg. umgefällt. Aus A. dunkelbraun. NH_4 -Salzsg. färbt hellgelb. — *Tri-[p-aminophenyl]-[p-oxyphenyl]-methan*, $C_{25}H_{23}ON_3$. Aus I u. Phenol. Grauviolett, F. 170° (Zers.), wl. in verd. Säuren, zl. in verd. Alkalien. Färbt hellrotviolett, Affinität gering. — *Tri-[p-aminophenyl]-[p-methoxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{25}ON_3$. Aus I u. Anisol. Grauviolett. Saure Lsgg. rotviolett. Färbt schmutzig rotviolett. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[p-methoxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{22}O_4$. Aus vorigem durch Diazork. Grau. NH_4 -Salzsg. färbt hellgelb. — *Tetra-[p-oxyphenyl]-methan*, $C_{25}H_{20}O_4$. Aus der Tetraaminoverb. Dunkelbraune Blättchen, sonst wie voriges. *Tetra-Ag-Salz*, $C_{25}H_{16}O_4Ag_4$. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[p-acetaminophenyl]-methan*, $C_{27}H_{23}O_4N$. Aus obigem Monoacetylderiv. NH_4 -Salzsg. färbt rötlichgelb. — *Tri-[p-aminophenyl]-[2,4-dioxyphenyl]-methan*, $C_{25}H_{23}O_2N_3$. Aus I u. Resorcin. Aus A. violett, F. 160° (Zers.). Essigsaurer Lsg. färbt rotviolett, mineralisaure blauviolett. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[2,4-dioxyphenyl]-methan*, $C_{25}H_{20}O_5$, rotbraune Blättchen. Alkal. Lsgg. tief orangerot. NH_4 -Salzsg. färbt rötlich. *Penta-Ag-Salz*, $C_{25}H_{15}O_5Ag_5$. — *Tri-[p-aminophenyl]-[2,3,4-trioxyphenyl]-methan*, $C_{25}H_{23}O_3N_3$. Aus I u. Pyrogallol bei 166°. Dunkelviolett, zl. in h. Säuren. Färbt blauviolett, Affinität gering. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[2,3,4-trioxyphenyl]-methan*, $C_{25}H_{20}O_6$. *Hexa-Ag-Salz*, $C_{25}H_{14}O_6Ag_6$. — *Tri-[p-aminophenyl]-[p-oxy-m-carboxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{23}O_3N_3$. Aus I u. Salicylsäure bei 150°. Violett. Essigsaurer Lsg. färbt rotviolett, mineralisaure blauviolett. — *Tetra-[p-oxyphenyl]-methan-m-carbonsäure*, $C_{26}H_{20}O_6$. Aus vorigem. Bräunlich. NH_4 -Salzsg. färbt hellgelb. — *Tri-[p-aminophenyl]-[p-oxy-o-carboxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{23}O_3N_3$. Aus I u. m-Oxybenzoesäure bei 170°. Dunkelviolett, wl. in Säuren. Färbt tief blauviolett. — *Tetra-[p-oxyphenyl]-methan-o-carbonsäure*, $C_{26}H_{20}O_6$, dunkelbraun. NH_4 -Salzsg. färbt rötlich. — *Tri-[p-aminophenyl]-[2-oxy-5-carboxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{23}O_3N_3$. Aus I u. p-Oxybenzoesäure. Violett. Essigsaurer Lsg. färbt blauviolett, mineralisaure blau. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[2-oxy-5-carboxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{20}O_6$, dunkelbraun. NH_4 -Salzsg. färbt hellgelb. — *Tri-[p-aminophenyl]-[3-methyl-4-oxy-5-carboxyphenyl]-methan*, $C_{27}H_{25}O_3N_3$. Aus I u. o-Kresotinsäure. Violett, F. 87–90°. Essigsaurer Lsg. färbt leuchtend blauviolett, mineralisaure blau. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[3-methyl-4-oxy-5-carboxyphenyl]-methan*, $C_{27}H_{22}O_6$, dunkelbraun. NH_4 -Salzsg. färbt hellgelb. — *Tri-[p-aminophenyl]-[2,3,4-trioxy-6-carboxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{23}O_5N_3$. Aus I u. Gallussäure bei 179°. Rotviolett. Färbt ebenso. — *Tri-[p-oxyphenyl]-[2,3,4-trioxy-6-carboxyphenyl]-methan*, $C_{26}H_{20}O_8$, dunkelbraun. NH_4 -Salzsg. färbt strohgelb. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 77–86. Febr. 1931. Calcutta, Presid. Coll.)

LINDENBAUM.

Ernst Bergmann, *Über die Einwirkung von Halogenen auf Fulvene (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von E. Bergmann und A. von Christiani)*. In Fulvenen des Typus I oder II kann, wie BERGMANN u. CHRISTIANI (C. 1930. II. 3143) gezeigt haben, die charakteristische Doppelbindung kein Brom addieren. In Benzofulvenen oder Dibenzofulvenen wird — auch unter milden Bedingungen — eher Kernwasserstoff substituiert als Brom addiert. Da Diphenyldibenzofulven (I) Brom in 2- u. 7-Stellung aufnimmt, war das Tribromderiv. von Diphenylbenzofulven (II) als III formuliert worden, obwohl nur die 2- u. 3-Stellung sicher bewiesen worden war. Vf. beweist Formel III durch Synthese des durch Oxydation von III erhältlichen Tribromindons (IV), p-Bromphenylpropionsäure, die aus dem Bromadditionsprod. an p-Bromzimtsäuremethylster durch Behandlung mit Alkali gewonnen wurde, gibt mit Brom ein Gemisch der stereoisomeren p,α,β -Tribromzimtsäuren, das bei der Vakuumdest. mit P_2O_5 in IV überging. — Bezugnehmend auf die Erörterungen von ARNDT u. LORENZ (C. 1931. I. 1110) betont Vf., daß die von ihm angegebene Formel V für das Hexabromid des Dixanthylens nur als einfachster Ausdruck für diese Verb. u. nicht als Stellungnahme gegen die Formel VI von ARNDT, SCHOLZ u. NACHTWEY (C. 1925. I. 83) gewählt wurde: Gleichzeitig wird darauf hingewiesen, daß man in dem so formulierten Xanthylumkation ebenso ein o-chinoides System annehmen muß wie im Anthracen.

Versuche. *p-Brombenzaldehyddiäthylacetal*, $C_{11}H_{15}O_2Br$. Aus p-Bromphenylmagnesiumbromid u. Orthoameisensäureester in Bzl. Kp.₁₆ 140°. Gibt mit h. verd. Säure p-Brombenzaldehyd, der nach KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 2604) in p-Bromzimtsäure, aus Bzl. Nadeln vom F. 264–265°, umgewandelt wird. — *p,\alpha,\beta*-Tribromhydrozimtsäuremethylster, $C_{10}H_9O_2Br_3$. Aus p-Bromzimtsäure-



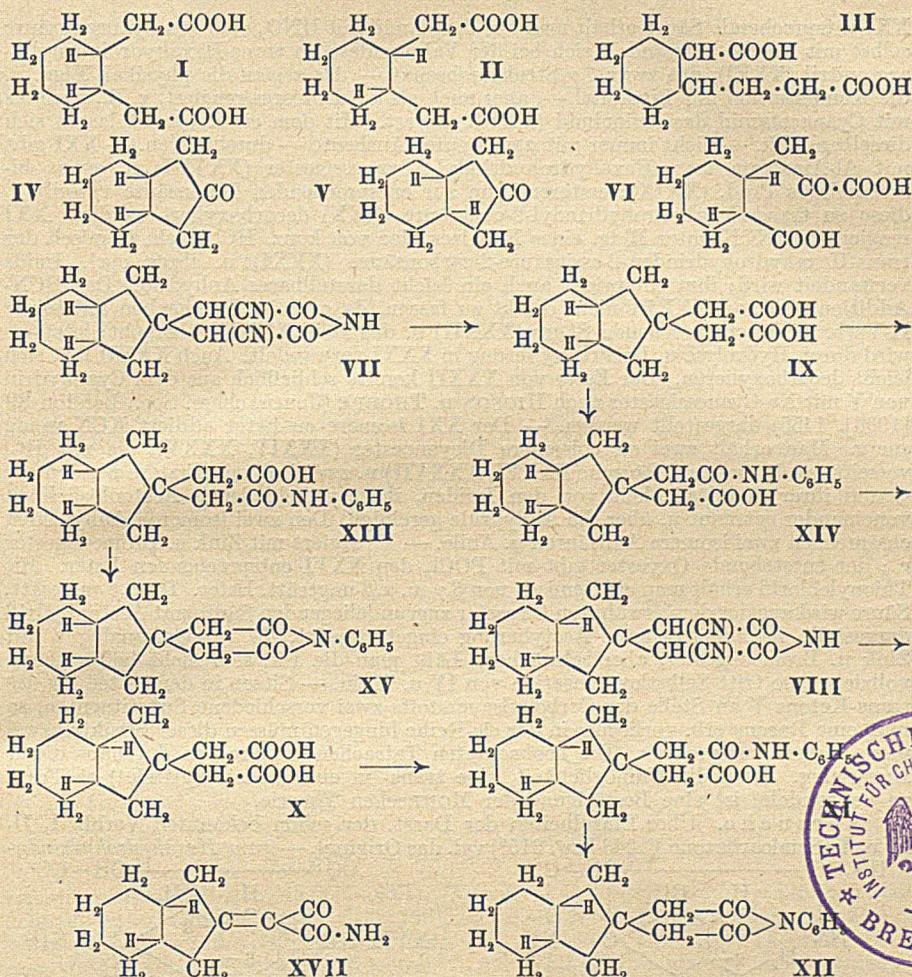
methylester u. Brom. Aus Methanol Prismen, F. 111°. — *p*-Bromphenylpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$. Aus dem vorigen mit KOH in wss. A. Aus Essigsäure Nadeln, F. 201° (Zers.). — 2,3,6-Tribromindon (IV). Aus dem vorigen mit Brom-Chlf. Dest. des Rohprod. mit P_2O_5 aus Methylalkohol F. 145—146°. — Weiter wurde dargestellt: Oxim des 2,6-Dibrom-3-phenylindons, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ONBr}_2$. Aus dem Indon mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. Goldgelbe Nadeln, F. 160°. — Monoxim der Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$, die durch Oxydation des monobromsubstituierten Diphenylbenzofulvens (II) erhalten wurde: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, Stäbe aus Amylalkohol, F. 245° (Zers.). — Mit *o*-Phenylendiamin gibt die Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ein Chinoxalin $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$, aus Propylalkohol goldgelbe Prismen, F. 215°. Die fragliche Verb. ist also ein *o*-Diketon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1481 bis 1485. 10/6. 1931. Berlin, Univ.)

BERGMANN.

P. Petrenko-Kritschenko, Über Thieles Theorie der Partialvalenzen. VI. Mitt. über das Gesetz der Periodizität. Bemerkungen zu der Arbeit von E. Bergmann und A. v. Christiani: Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung. (V. vgl. C. 1930. II. 3257.) Vf. glaubt, daß die von BERGMANN u. CHRISTIANI (C. 1930. II. 3143) zur Deutung des Verh. der Fulvene gegen Halogen herangezogene THIELESsche Hypothese in diesen Fällen versagt u. führt die Beobachtungen der genannten Autoren auf das von ihm aufgestellte Gesetz der Periodizität zurück. Während Benzhydrylidenfluoren kein Brom addiert, weil in ihm eine „Diortho-Stellung“ vorkommt, kann die Additionsfähigkeit bei Dixanthylen u. Dibiphenylenäthen, die zwei solche Diorthostellungen besitzen, sehr wohl wieder auftreten. (Journ. prakt. Chem. [2] 130. 45—48. April 1931.)

BERGMANN.

Aruppillai Kandiah, Untersuchungen über bicyclische Ringsysteme. I. Mitt. Die Chemie von 2-substituierten *cis*- und *trans*-Hexahydrohydrindenen. Die besonders durch die Arbeiten von HÜCKEL sichergestellte Möglichkeit von Isomerien durch *cis*- u. *trans*-Verknüpfung von gesätt. Kohlenstoffringen kann so gedeutet werden, daß die ebenen, aber nicht spannungsfreien Ringe gegeneinander geneigt sind, oder so, daß nichtebene, dafür spannungsfreie Ringe vorliegen. Im Fall des Dekalins hat RAO (C. 1930. II. 1985) für die zweite Möglichkeit entschieden. Vf. untersucht das System des Hexahydrohydrindens; nimmt man an, der Sechsring ist spannungsfrei, so zeigt das Modell, daß das *trans*-, aber nicht das *cis*-System des genannten KW-stoffs gespannt ist. — Während die Oxydation von *cis*- u. *trans*- β -Dekalon zu den Cyclohexan-1,2-diessigsäuren (I, II) infolge überwiegender Bldg. von Cyclohexan-1-carbonsäure-2-propionsäuren (III) nur wenig ergiebig ist, erhält man die *trans*-Säure (II) in vorzüglicher, die *cis*-Säure (I), aus denen die Hexahydro-2-hydrindone (IV u. V) durch Dest. mit Ba-Hydroxyd gewonnen werden, allerdings nur in mäßiger Ausbeute bei der Oxydation von *cis*- u. *trans*- β -Dekalon mit h. konz. HNO_3 . Nebenher entsteht III u. aus *trans*- β -Dekalon noch eine ölige Säure, wahrscheinlich VI. Die Struktur der Verbb. IV u. V ist bereits von HÜCKEL u. FRIEDRICH (C. 1927. I. 1016) bewiesen worden. — IV u. V unterscheiden sich in ihrer Neigung zur Umsetzung mit Cyanessigester u. alkoh. NH_3 (KON u. THORPE, Journ. chem. Soc., London 115 [1919]. 686): V gibt in 60%, IV in kaum 5% Ausbeute das Dicyanoimid (VIII, VII) bzw. dessen Ammoniumsalz; das dürfte mit der Spannungsfreiheit von IV zusammenhängen. Durch stufenweise Verseifung von VII u. VIII erhält man die beiden Hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäuren (IX u. X). Das Anhydrid der *trans*-Form (X) gibt nur eine Anilsäure (XI), u. bei deren Dehydratation das Anil XII, das der *cis*-Form (IX) hingegen zwei Anilsäuren (XIII u. XIV), deren Stereoisomerie dadurch gekennzeichnet ist, daß sie dasselbe cycl. Anil (XV) geben. — Beim Einleiten von NH_3 in die Mutterlaugen von VIII erhält man ein Gemisch des ω, ω' -Diimino-

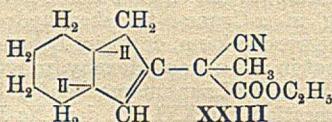
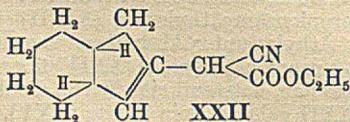
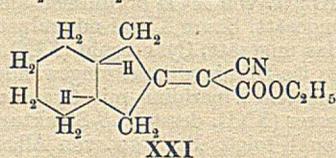
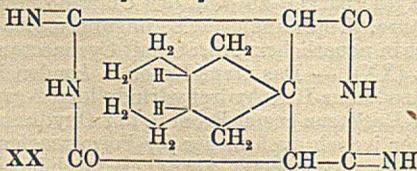
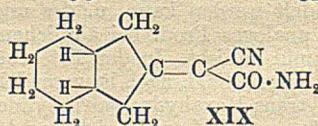
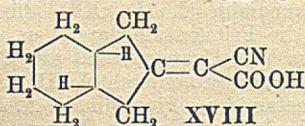
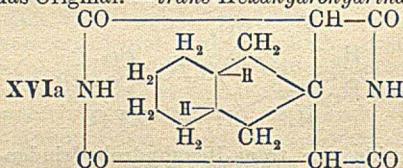
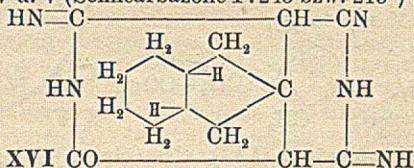


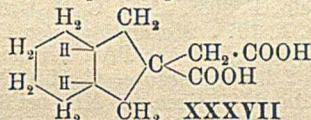
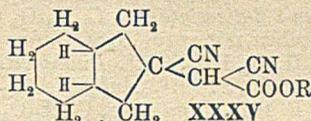
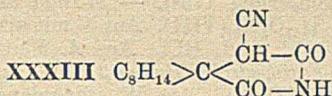
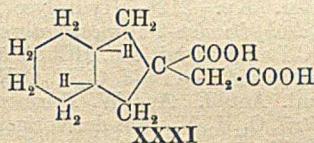
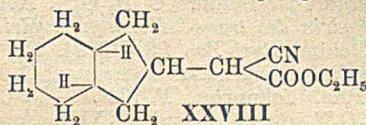
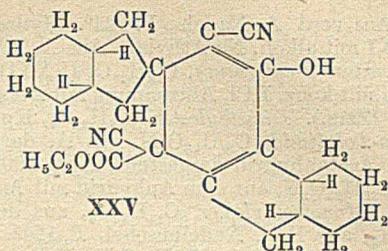
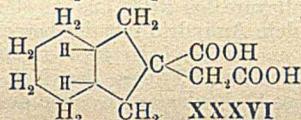
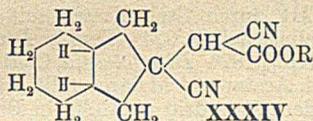
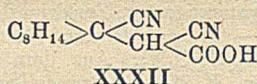
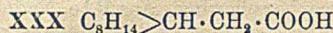
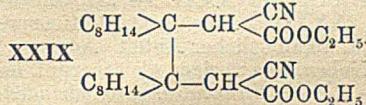
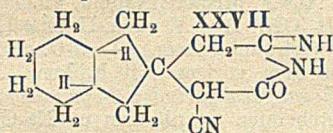
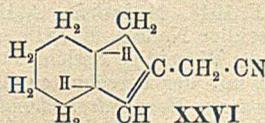
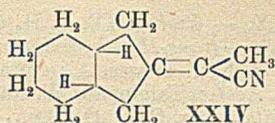
diimids der *trans*-Hexahydrohydrindin-2,2-dimalonsäure (XVI), das (über XVIa) in X verwandelt werden kann, u. des ungesätt. Cyanamids (XVII). XVII dürfte hier — u. ein analoges Prod. bei ähnlichen Rkk. — die Primärstufe darstellen, die erst Cyanacetamid addiert. In der Tat erhält man aus V u. Cyanacetamid mit Piperidin in wss. A. zuerst XVII, nach längerer Rk.-Dauer XVI; ebenso entsteht XVII aus Cyanacetamid, *trans*-Hexahydrohydrindinyliden-2-cyanacetamid u. Piperidin in A. bei 40°. Die Konst. von XVII ergibt sich aus der Oxydierbarkeit zu V u. der Umwandlung in die ungesätt. Säure XVIII mit salpetriger Säure. Unter analogen Bedingungen gibt IV nur das ungesätt. Cyanoamid (XIX), das erst in neuerlichem Ansatz mit Cyanacetamid in das *cis*-Diiminodiimid umgewandelt wird (XX). — Das *trans*-Keton V kondensiert sich mittels Piperidins mit Cyanessigester zu *trans*-Hexahydrohydrindinyliden-2-cyanessigester (XXI), dessen α, β -Struktur aus der Resistenz gegen Brom u. der Oxydierbarkeit zu V folgt. Bei Ggw. von Alkali kann er jedoch auch in der β, γ -Form reagieren, da er sich zwar mit einem zweiten Mol. Cyanessigester umsetzt, aber auch durch Methylierung in α -Cyano- α -*trans*hexahydroindanyl-2-propionsäureäthylester (XXIII) übergeführt werden kann, der beim Behandeln mit Na-Äthylat unter Abspaltung von Äthylcarbonat in das α -*trans*-Hexahydrohydrindinyliden-2-propionsäurenitril (XXIV) übergeht. Beim Vers., XXI zu entsprechenden Säure zu verseifen, entstand eine Verb., die durch Kondensation von XXI mit dem Na-Deriv. von XXII gebildet sein dürfte (XXV). Die



XXI entsprechende Säure erhält man aus dem Amid mit HNO_2 oder aus Cyanessigsäure selbst mit V. Sie verwandelt sich bei der Vakuumdest. in trans-Hexahydroindendyl-2-acetonitril (XXVI), das zwar β,γ -Struktur besitzt — das zeigen die physikal. Eigg. u. die Kondensation mit Piperonal —, aber auch als α,β -Isomeres reagiert, z. B., wenn es mit Cyanacetamid das Iminoimid (XXVII) liefert. Mit dem cis-Keton IV lassen sich dieselben Rkk. — nicht immer mit gleich guter Ausbeute — durchführen. — XXI gibt mit Al-Amalgam trans-Hexahydrohydrindyl-2-cyanessigester (XXVIII) u. etwas bimolekulares Prod. (XXXIX); ersterer kann zur entsprechenden Malonsäure verseift u. diese zu trans-Hexahydrohydrindyl-2-essigsäure (XXX) decarboxyliert werden. XXI reagiert mit KCN unter Bldg. eines K-Salzes, das von konz. HCl in ein Gemisch der trans-Hexahydrohydrinden-2-essigsäure-2-carbonsäure (XXXI) u. ihres cycl. Imids verwandelt wird; ihm entspricht auch ein leicht darstellbares Anhydrid. Das HCN-Additionsprod. an XXI ist nicht direkt zu fassen, da es beim Freimachen aus seiner K-Verb. in die entsprechende Säure (XXXII) u. das Imid XXXIII übergeht; letzteres wird durch Hydrolyse u. Decarboxylierung in XXXI verwandelt. Auch XXXII läßt sich leicht decarboxylieren. Der Ester von XXXII konnte schließlich aus dem Cyanhydrin von V mit Na-Cyanessigester nach HIGSON u. THORPE (Journ. chem. Soc., London 89 [1906]. 1455) dargestellt werden. — Der XXI isomere cis-Ester addiert KCN wenig energ. Man erhält zwei stereoisomere Dicyanoester (XXXIV, XXXV), die mit HCl verseift werden zu zwei Säuren (XXXVI, XXXVII) u. zwei Imiden. Erstere wurden auf Grund ihrer Sodalöslichkeit von den Imiden, ihrer verschiedenen Acetonlöslichkeit voneinander getrennt u. über die Anhydride gereinigt. Den zwei isomeren Anhydriden entsprechen zwei isomere Anilsäuren u. Anile. — V reagiert mit Zink u. Bromessigester n.; der entstehende Oxyester geht mit POCl_3 den XXVI entsprechenden Ester. Mit Thionylchlorid erhält man ein Gemisch von β,γ - u. α,β -ungesätt. Ester. Die α,β -ungesätt. Säure wird aus der dem erwähnten Oxyester zugrundeliegenden Säure mit Acetanhydrid dargestellt, nachdem primäre Acetylierung eingetreten ist. IV reagiert analog V mit Zink u. Bromessigester, aber schwächer. Läßt man die Rk. sich nicht heftig genug vollziehen, so tritt Selbstkondensation von IV u. V ein. — Sitzen in der 2-Stellung des trans-Ketons V an Stelle des Carbonylsauerstoffs zwei verschiedene Substituenten, so muß eine Racemverb. vorliegen, in der cis-Reihe hingegen müssen dieser Struktur zwei meso-Formen entsprechen. Die beobachteten Tatsachen entsprechen durchaus dieser Erwartung. Auch die Unmöglichkeit, eine trans- in eine (spannungsfreie!) cis-Form zu verwandeln, ist eine Bestätigung der MOHRschen Theorie.

Versuche. Über Einzelheiten der Darst. der schon bekannten Verbb. I, II, IV u. V (Semicarbazone F. 243 bzw. 215^o) vgl. das Original. — trans-Hexahydrohydrindyl-





liden-2-cyanessigeste, $C_{14}H_{19}O_2N$ (XXI). Aus V u. Cyanessigeste mit Piperidin bei Zimmertemp., dann bei 100° . Kp.₁₀ 190° , aus PAe. derbe Tafeln, F. 55° . Oxydation regeneriert V. — *trans-Hexahydrohydrindyl-2-cyanessigeste*, $C_{14}H_{21}O_2N$ (XXVIII). Aus dem vorigen mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. neben XXIX, das, aus wss. A. umkrystallisiert, bei $104-106^\circ$ schm. Kp.₁₃ $180-183^\circ$; Kp.₁₅ 178° . Anilid, $C_{18}H_{22}ON_4$, aus dem Ester mit Anilin bei 180° , aus A. Nadelbüschel, F. 150° . — *trans-Hexahydrohydrindyl-2-malonsäure*, $C_{12}H_{15}O_4$. Aus dem vorigen in A. mit wss. NaOH bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. Aus Ameisensäure Nadeln, F. $181-182^\circ$ (Zers.). Methylester, $C_{14}H_{22}O_4$, mit methylalkoh. HCl dargestellt, Kp.₁₃ 138° . Dianilid, $C_{24}H_{28}O_2N_2$. Aus A. seidige Nadeln, F. 296° . — *trans-Hexahydrohydrindyl-2-essigsäure*, $C_{11}H_{18}O_2$ (XXX). Aus der vorigen Säure bei $190-195^\circ$. Aus PAe. Tafeln, F. 120° . Äthylester, $C_{13}H_{22}O_2$, Kp.₁₃ 138° . Anilid, $C_{17}H_{23}ON$, aus der freien Säure u. Anilin bei 160° , aus A. Nadeln, F. 135° . — α -Cyan- α -*trans-hexahydrohydrindyl-2-propionsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_2N$ (XXIII). Aus XXI (bzw. XXII) mit Na-Äthylat u. Jodmethyl. Kp.₁₆ 175° . — α -*trans-Hexahydrohydrindyliden-2-propionitril*, $C_{13}H_{17}N$. Aus dem vorigen durch Verseifung u. Dest. Kp.₁₅ 153° ; aus PAe. Nadeln, F. 60° . — *trans-Hexahydrohydrindyliden-2-cyanessigeste*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (XVIII). Aus V u. Na-Cyanessigeste u. Verseifung, oder aus V u. Cyanessigeste mit Piperidin, oder aus dem entsprechenden Amid mit salpetriger Säure. Aus Bzl. seidige Nadeln, F. 179° (Zers.). — *trans-Hexahydrohydrindyl-2-acetonitril*, $C_{11}H_{15}N$ (XXVI). Aus dem vorigen durch Vakuumdest. Kp.₁₄ 136° . Piperonalderiv., $C_{19}H_{19}O_2N$, mit Na-Äthylat dargestellt, aus verd. A. Nadelbüschel, F. 225° . — *Imid der α -Cyan-trans-hexahydrohydrindyliden-2,2-diessigsäure*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$ (XXVII; statt $-NH$: $=O$). Aus XXVI mit der Na-Verb. von Cyanacetamid; kurzes Kochen der Verb. XXVII (F. 308°) mit

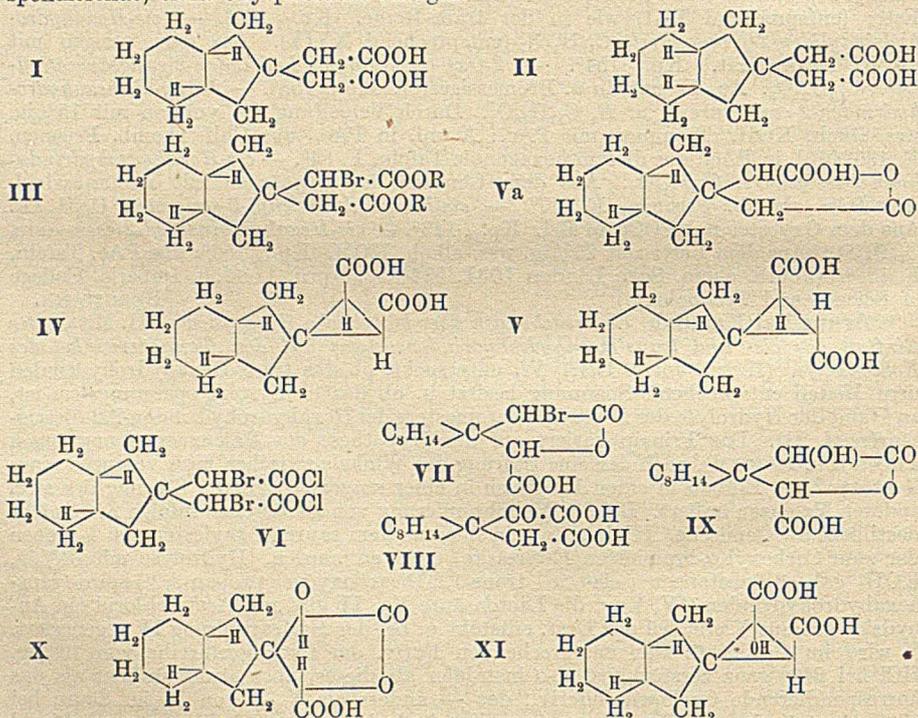
HCl. Aus verd. A. Nadeln, F. 224°. Hydrolyse ergibt X. — *Verb. XXV*, $C_{26}H_{32}O_3N_2$. Aus XXI mit alkoh. Na-Äthylat. Aus A. Tafeln, F. 265°. — *trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure*, $C_{12}H_{16}O_4$ (XXXI). Aus XXI u. KCN in wss. A.; eintägiges Kochen mit konz. HCl, Abtrennung mit Alkali. Aus wss. Aceton Tafeln, aus W. Nadeln, F. 202° (Zers.). *Dimethylester*, $C_{14}H_{22}O_4$, Kp.₃₀ 172°. *Diäthylester*, $C_{16}H_{26}O_4$, Kp.₁₄ 176°. *Cycl. p-Tolylimid*, $C_{16}H_{23}O_2N$, aus A. derbe Nadeln, F. 154°. *Anhydrid*, $C_{12}H_{16}O_3$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, Kp.₁₅ 190°, aus PAe. seidige Nadeln, F. 181°. *Anilsäure*, $C_{18}H_{23}O_3N$, aus dem Anhydrid mit Anilin in Bzl., aus W. seidige Nadeln, F. 185° (Zers.). *Monomethylester*, $C_{13}H_{20}O_4$, aus dem Anhydrid mit der berechneten Menge $NaOCH_3$, aus PAe. Nadelbüschel, F. 124°. — *Imid der trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure*, $C_{12}H_{17}O_2N$. Neben XXXI. Aus A. prismat. Nadeln, F. 258°. — *Cyanhydrin des trans-2-Hexahydrohydrindons*, $C_{16}H_{15}ON$. Aus V nach ULTÉE (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28 [1909]. 1). Kp.₁₅ 165° (schwache Zers.). — *2-Oxy-trans-hexahydrohydrinden-2-ameisensäure*, $C_{16}H_{16}O_3$. Aus dem vorigen mit h. konz. HCl. Aus PAe. Schuppen, F. 134°. — *2-Cyan-trans-hexahydrohydrinden-2-cyanessigester*, $C_{15}H_{20}O_2N_2$ (entsprechend XXXII). Aus dem vorstehenden Cyanhydrin u. Na-Cyanessigester. Kp.₁₅ 212°. Hydrolyse mit 50%ig. H_2SO_4 gibt XXXI. — *2-Cyan-trans-hexahydrohydrinden-2-cyanessigsäure*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (XXXII). Aus dem Additionsprod. von KCN an XXI mit 2-n. HCl als ätherlöslicher u. alkaliflöslicher Anteil. Aus wss. A. Nadeln, F. 154°. — *Imid*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (XXXIII). Neben dem vorigen als ätherunl. bzw. alkaliuml. Anteil. Aus W. Prismen, F. 173°. — *2-Cyan-trans-hexahydrohydrinden-2-acetonitril*, $C_{12}H_{16}N_2$. Aus der vorigen Säure durch Decarboxylierung. Aus PAe. Nadeln, F. 179° (Sinterung 175°). — ω -*Imid der trans-Hexahydrohydrinden-2,2-di-(cyanessigsäure)*, $C_{15}H_{17}O_2N_3$ (VIII). Aus V mit alkoh. NH_3 u. Cyanessigester; Zerlegen des NH_4 -Salzes mit h. verd. HCl. Aus A. Platten, F. 291°. — ω -*Imid der α,α -Dicarbamyl-[CONH₂]-hexahydrohydrinden-2,2-di-(cyanessigsäure)*, $C_{15}H_{21}O_4N_3$. Aus dem vorigen mit k. konz. H_2SO_4 . Aus W. silberglänzende Schuppen, F. 260°. — *trans-Hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{13}H_{20}O_4$ (X). Aus VIII durch Stehenlassen mit konz., dann Kochen mit verd. H_2SO_4 . Aus Aceton Nadelbüschel, F. 224° (Zers.). *Dimethylester*, $C_{15}H_{24}O_4$, Kp.₁₅ 172°. *Diäthylester*, $C_{17}H_{28}O_4$, Kp.₁₆ 182°. *Di-p-toluidid*, $C_{27}H_{34}O_2N_2$, aus A. Nadeln, F. 197°. *Anhydrid*, $C_{13}H_{16}O_3$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, aus PAe. Nadeln, F. 107°. *Anilsäure*, $C_{19}H_{25}O_3N$ (XI), aus dem Anhydrid u. Anilin in Bzl., aus Bzl. Nadeln, F. 203°. *Anil*, $C_{19}H_{23}O_2N$, aus der Anilsäure bei 210°, aus A. glänzende Schuppen, F. 197°. *Monomethylester*, $C_{14}H_{19}O_4$, aus dem Anhydrid mit der berechneten Menge Na-Methylat, aus PAe. Prismen, F. 73°. — ω,ω -*Dimid der trans-Hexahydrohydrinden-2,2-dimalonsäure*, $C_{15}H_{18}O_4N_2$ (XVIa). Aus dem Filtrat des NH_4 -Salzes von VIII durch Sättigen mit NH_3 bei 0° u. achtstägiges Stehenlassen; Kochen des in 0° unl. Prod. (XVI, F. 284°) mit verd. HCl. Aus Eg. Nadeln, F. 308°. — *trans-Hexahydrohydrindyliden-2-cyanacetamid*, $C_{12}H_{16}ON_2$ (XVII). Neben dem vorigen, in A. l. Aus A. Nadeln, F. 149°. Beide Prodd. entstehen auch aus V u. Cyanacetamid mit Piperidin in A. — *2-Oxy-trans-hexahydrohydrinden-2-essigester*, $C_{13}H_{22}O_3$. Aus V, Zn u. Bromessigester in Bzl. Kp.₁₆ 160°. — *trans-Hexahydrohydrindyliden-trans-hexahydrohydrindon*, $C_{18}H_{26}O$. Neben dem vorigen. Kp.₁₆ 190°. Aus PAe. Nadeln, F. 126°. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{26}ON_3$. Aus A. prismat. Nadeln, F. 140°. Nebenher scheint etwas β,γ -Verb. zu entstehen, aus PAe. Würfel, F. 86–87°. — *2-Oxy-trans-hexahydrohydrinden-2-essigsäure*, $C_{11}H_{16}O_3$. Aus dem Ester beim Stehen mit wss.-alkoh. KOH. Aus PAe. Nadelbüschel, F. 91°. — *trans-Hexahydrohydrindyliden-2-essigsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid. Aus PAe. Nadelbüschel, F. 155°. Oxydation liefert V, Bromierung in Chlf. ein *Dibromid*, $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, aus Bzl.-PAe. Würfel, F. 150°. *Acetylderiv.*, aus der Oxsäure durch k u r z e s Kochen mit Acetanhydrid, aus PAe. Nadelrosetten, F. 106°. — *trans-Hexahydroindenyl-2-essigsäureäthylester*, $C_{13}H_{20}O_2$ (entsprechend XXVI). Aus dem Oxyester mit $POCl_3$ in Bzl. Kp.₁₅ 152°. — *trans-Hexahydroindenyl-2-essigsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus PAe. rhomb. Prismen, F. 144°. *Dibromid*, $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, aus PAe. Prismen, F. 146°. *HBr-Additionsprod.*, $C_{11}H_{17}O_2Br$, aus der α,β - oder β,γ -ungesätt. Säure darstellbar, aus PAe. Prismen, F. 97°.

ω -*Imid der cis-Hexahydrohydrinden-2,2-di-(cyanessigsäure)*, $C_{15}H_{17}O_2N_3$ (VII). Aus IV mit Cyanessigester u. alkoh. NH_3 . Aus A. kleine Tafeln, F. 262°. — *cis-Hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{13}H_{20}O_4$ (IX). Aus dem vorigen mit 50%ig. H_2SO_4 . Aus wss. Aceton Prismen, F. 188°. *Anhydrid*, $C_{13}H_{18}O_3$, aus PAe. Tafeln, F. 88°. *Anilsäure A*, $C_{19}H_{25}O_3N$ (XIII oder XIV), aus dem Anhydrid mit Anilin in Bzl., in Bzl. schwerer l., aus A. rhomb. Tafeln, F. 184°. *Anilsäure B*, $C_{19}H_{25}O_3N$ (XIV oder XIII), neben dem

vorigen als in Bzl. II. Prod., aus wss. Aceton, F. 180°. *Anil*, $C_{19}H_{23}O_2N$ (XV). Aus beiden Anilensäuren oberhalb des F. Aus verd. A. Tafeln, F. 140°. — *cis-Hexahydrohydrindyliden-2-cyanacetamid*, $C_{12}H_{16}ON_2$ (XIX). Aus IV wie oben. Aus A. Schuppen, F. 118°. — *ω-Diiminodimid* der *cis-Hexahydrohydrindiden-2,2-dimalonsäure*, $C_{15}H_{20}O_2N_4$ (XX). Aus dem vorigen mit Cyanacetamid u. Piperidin. F. oberhalb 325°. — *cis-Hexahydrohydrindyliden-2-cyanessigester*, $C_{14}H_{18}O_2N$ (entspricht XXI). Aus IV, Cyanessigester u. Piperidin. Kp.₁₉ 200°. — *cis-Hexahydrohydrindiden-2-carbonsäure-2-essigsäure A und B*, $C_{12}H_{18}O_4$ (XXXVI u. XXXVII). Aus dem vorigen u. KCN; Verseifung mit HCl. Trennung mittels Aceton. Säure A: Unl. in Aceton, aus W. Prismen, F. 205° (Zers.). *Anhydrid*, $C_{12}H_{16}O_3$, das zur Reinigung dient, aus PAe. Tafeln, F. 137°. *Diäthylester*, $C_{16}H_{24}O_4$, Kp.₁₅ 170°. *Anilsäure*, $C_{18}H_{23}O_3N$, aus dem Anhydrid mit Anilin in Bzl., aus A. rechtwinklige Prismen, F. 197°. *Anil*, $C_{18}H_{21}O_2N$, aus A. Platten, F. 127°. — Säure B: L. in Aceton, aus wss. Alkohol F. 159°. *Anhydrid*, $C_{12}H_{16}O_3$, Kp.₁₈ 186°, aus PAe. rhomb. Tafeln, F. 68°. *Anilsäure*, $C_{18}H_{23}O_3N$, aus A. Nadeln, F. 182°. *Anil*, $C_{18}H_{21}O_2N$, aus wss. A. Nadelbüschel, F. 120°. — *Imide der Säuren A und B*, $C_{12}H_{15}O_2N$. Neben den Säuren als alkal. Prodd. Trennung mit Aceton. II. Imid A, aus wss. Aceton Tafeln, F. 170°; wl. Imid B, aus Aceton Tafeln, F. 216°. — *cis-Hexahydrohydrindyliden-2-cyanessigsäure*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (entsprechend XVIII). Aus dem Amid mit salpetriger Säure oder aus IV u. Na-Cyanessigester. Aus Bzl. Rosetten rhomb. Prismen, F. 143°. — *cis-Hexahydroindenylen-2-acetonitril*, $C_{11}H_{15}ON$ (entsprechend XXVI). Aus dem vorigen durch Vakuumdest. Kp.₁₅ 140°. — *α-Cyan-α-cis-hexahydroindenylen-2-propionsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_2N$ (entsprechend XXIII). Aus dem ungesätt. Ester (entsprechend XXI) wie in der trans-Reihe. Kp.₁₅ 165°. — *cis-Hexahydrohydrindyliden-2-propionitril*, $C_{12}H_{17}N$ (entsprechend XXIV). Aus dem vorigen mit alkoh. Na-Äthylat. Kp.₁₅ 154°. — *2-Oxy-cis-hexahydrohydrindiden-2-essigsäureäthylester*, $C_{13}H_{22}O_3$. Aus IV mit Zn u. Bromessigester. Kp.₁₀ 158°. — *2-Oxy-cis-hexahydrohydrindiden-2-essigsäure A u. B*, $C_{11}H_{15}O_3$. Durch Verseifung des vorigen mit 15%_{ig}. wss.-alkoh. KOH. Trennung mit PAe.: A unl. in PAe., aus Chlf. rhomb. Prismen, F. 130°; B l. in PAe., aus diesem hexagonale Tafeln, F. 84°. — *cis-Hexahydrohydrindyliden-2-essigsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus dem Gemisch der Oxysäuren mit Acetanhydrid. Aus PAe. rhomb. Prismen, F. 140°. — *cis-Hexahydroindenylen-2-essigester*, $C_{13}H_{20}O_2$. Aus dem Oxyester mit POCl₃ in Bzl. Kp.₁₀ 143°. — *cis-Hexahydroindenylen-2-essigsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus dem Ester mit 20%_{ig}. wss.-alkoh. KOH. Kp.₁₈ 180°; aus PAe. Tafeln, F. 138°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 922—52. April. London, Imperial College of Science and Technology.) BERGMANN.

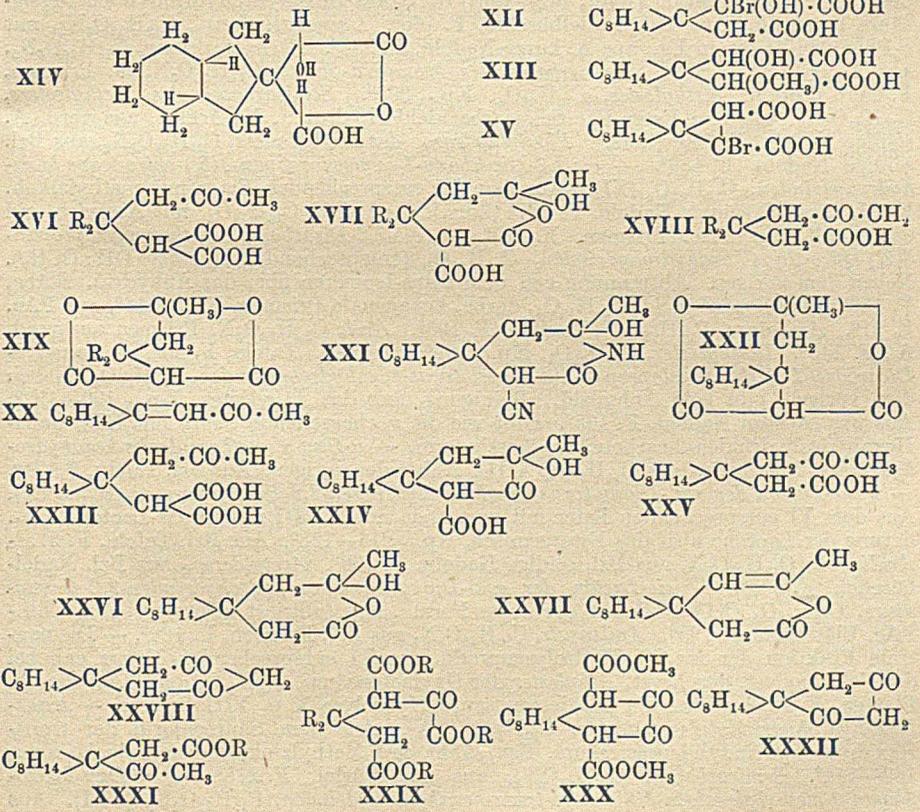
Aruppilai Kandiah, *Untersuchungen über bicyclische Ringsysteme. II. Mitt. Der Einfluß des cis- und trans-Hexahydrohydrindensystems auf den Tetraederwinkel des Kohlenstoffs.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht, ob das trans-Hexahydrohydrinden dem Modell entsprechend Spannung besitzt u. ob das cis-System spannungsfrei ist, an Hand der Hydrolyse des Mono- u. Dibromesters der Hexahydrohydrindiden-2,2-diessigsäuren (I, II). Das Prinzip basiert auf der Hypothese der Valenzverzerrung (nach THORPE u. INGOLD), nach der eine Störung des Winkels zwischen zwei Valenzen eines C-Atoms beim Einbau in einen Ring sich in einer entgegengesetzten Störung der zwei anderen Valenzen äußert. Bei der Monobromierung von I entstehen infolge Zers. nicht destillierbare Gemische. III konnte rein nur aus dem sauren Äthylester von I (neben dem Carboxyl α-bromierten Estersäure) erhalten werden. Hydrolyse mit 64%_{ig}. KOH gab 3 Substanzen: cis- u. trans-1,2-Dicarboxycyclopropan-3(2′)-spiro-trans-hexahydrohydrinden (IV, V) u. die Lactonsäure Va; IV gibt mit Acetylchlorid ein Anhydrid, das aus V erst bei der Dest. entsteht u. bei der Hydratisierung IV regeneriert. V wird im Gegensatz zum entsprechenden Deriv. der Cyclohexanreihe von 10%_{ig}. HCl bei 240° ganz zerstört, ist also instabiler als dieses, aber etwas stabiler als das korrespondierende Cyclopentenderiv., das — anders als V — von 5%_{ig}. Säure bei 100° zersetzt wird. — Das Dibrom-trans-hexahydrohydrindiden-2,2-diessigsäuredichlorid (VI), das leicht darstellbar ist, läßt sich in den entsprechenden Ester verwandeln, neben dem die Bromlactonsäure (VII) entsteht. Deren Ester entsteht beim Destillieren des VI entsprechenden Esters (neben Äthylbromid), letzterer verhält sich also überraschenderweise wie die Deriv. des Cyclohexans u. Dekalins, was auf das relativ hohe Mol.-Gew. u. nicht auf Spannungseffekte zurückgeführt wird. Der Dibromester (entsprechend VI) gibt mit konz. Alkali bei 150° vor allem α-Keto-trans-hexahydrohydrindiden-2,2-diessigsäure (VIII), die auch aus VII mit 2 n-Sodalsg. entsteht, neben etwas trans-Hexahydrohydrindiden-2-carbonsäure-2-essigsäure u. etwas trans-Hexahydrohydrindyliden-2-essig-

säure (weiter Oxalsäure, wohl an Stelle primär gebildeter Glyoxylsäure), ferner ein Gemisch der Oxylactonsäuren IX, aus dem die trans-Säure (X) in geringer Menge isoliert wurde, hingegen keine Spur einer spiro-Säure. Die Ketosäure VIII gibt ein Chinoxalinderiv., läßt sich mit H_2O_2 in trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure umwandeln u. liefert beim Destillieren ein Anhydrid. Methylalkoh. KOH führt den VI entsprechenden Ester in ein noch komplizierteres Produktengemisch über. Von den erhaltenen Substanzen (über das genaue Schema der Aufarbeitung vgl. das Original) ist die Oxyspirosäure XI interessant; sie ist die cis-Form, da sie ein Anhydrid gibt. Ihre Alkalistabilität macht wahrscheinlich, daß die Bldg. von VIII aus der trans-Form erfolgt. Die XI entsprechende Methoxysäure konnte nicht nur in der cis-, sondern auch in der trans-Form erhalten werden, die über das gemeinsame Anhydrid in erstere verwandelt wird. Beide gehen mit sd. HBr über die beiden Oxyspirosäuren u. die wahrscheinliche Zwischenstufe XII in VIII über, das von HBr glatt in trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure verwandelt wird. Als Prod. der Einw. methylalkoh. KOH auf den VI entsprechenden Ester wurde weiterhin noch XIII erhalten, eine Substanz von einem noch unbekanntem Typ. trans-Hexahydrohydrinden verhält sich also durchaus dem Cyclopentan, nicht Cyclohexan, analog. — Einw. von wss. Soda auf den VI entsprechenden Ester lieferte nur geringe Mengen saurer Prodd., u. zwar X, die entsprechende cis-Säure XIV u. etwas VIII. Die cis-Säure XIV gibt mit Acetylchlorid ein Acetylderiv. Die Bldg. von VIII muß über die Bromspirosäure XV u. die entsprechende (zu XI korrespondierende) trans-Oxyspirosäure erfolgen.



Ausgehend von II wurde ein Dibromester (entsprechend III) dargestellt, der aber bei der Hydrolyse mit wss. Alkali nur wenig Krystallines ergab, u. zwar eine VIII entsprechende Ketosäure, die durch ihr Chinoxalinderiv. u. die Oxydierbarkeit zur höherschm. (vgl. vorst. Ref.) cis-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure definiert wurde. Danach ist also auch das cis-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure spannungsfrei. — Es wird weiter die Methode von QUADRAT-I-KHUDA (C. 1929. I. 1802 u. später) auf das vorliegende Problem angewandt, die β, β -dialkylierte γ -Acetyl- α -carboxybuttersäuren (XVI) auf die Umwandelbarkeit in die Lactolform (XVII) u. beide Prodd. auf

die Möglichkeit der therm. Verwandlung in XVIII u. XIX prüft. Gehört z. B. das β -C-Atom einem Cyclohexanring an, so ist die Bldg. des Dilactons (entsprechend XIX) sehr bevorzugt. Bei der Kondensation von trans-Hexahydrohydrindylidenacetone (XX) (das möglicherweise auch das β,γ -Isomere ist) mit Na-Cyanacetamid u. anschließender Hydrolyse entsteht 6-Oxy-2-keto-3-cyan-6-methylpiperidin-4(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden (XXI), das bei saurer Hydrolyse das Dilacton XXII, bei alk. 2-Acetyl-trans-hexahydrohydrinden-2-malonsäure (XXIII) liefert. Deren Ester hat sicher die Ketoformel, wie sich aus den physikal. Konstanten u. der Bldg. eines Semicarbazons ergibt; die Säure hingegen steht in einem Gleichgewicht mit XXIV, da therm. Zers. neben XXII die einbas. Ketosäure XXV ergibt, deren Struktur aus der Synthese aus dem Äthylestersäurechlorid von I mit Methylzinkjodid u. anschließender Verseifung sich ergibt. Diese reagiert mit Acetylchlorid in ihrer Lactoforn XXVI unter W.-Abspaltung zu XXVII, mit alkoh. HCl unter Bldg. des Esters, der von alkoh. Na-Äthylat in Cyclohexan-3,5-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden (XXVIII) umgewandelt wird. — trans-Hexahydrohydrinden ähnelt hier also der gem. Dimethylgruppe. — Auch bei der Kondensation von substituierten Glutarestern mit Oxalester (DICKENS, KON u. THORPE, C. 1923. I. 919) zu cycl. Ketonen, die über XXIX verläuft, ist ein Einfluß des Winkels θ zu bemerken. Der Dimethylester von I lieferte nun mit Oxalsäuredimethylester in 50% Ausbeute 2,5-Dicarbomethoxycyclopentan-3,4-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden (XXX), das von sd. verd. H_2SO_4 verseift u. decarboxyliert wird. Auch hier ähnelt trans-Hexahydrohydrinden dem spannungsfreien Cyclopentan u. nicht Cyclohexan. Ebenso wird der aus dem Säurechlorid des trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigesters mit Methylzinkjodid erhaltene 2-Acetyl-trans-hexahydrohydrinden-2-essigestere (XXXI) von Na-Äthylat nur langsam u. mit 30% Ausbeute in Cyclopentan-2,4-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden (XXXII) verwandelt, was an das Verh. von β,β -Dimethylävlinsäureester, aber nicht an das des sehr glatt reagierenden ent-



sprechenden Cyclohexanderiv. erinnert. (Vgl. ROTHSTEIN u. THORPE, C. 1926. II. 2576.) Beide I u. II zugrunde liegende Systeme sind also spannungsfrei.

Versuche. *Monäthylester der trans-Hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{15}H_{24}O_4$ (entsprechend I). Aus dem Anhydrid mit alkoh. Na-Äthylat. Undestillierbares Öl. — α -*Brom-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäurediäthylester*, $C_{17}H_{22}O_4Br$ (III). Aus dem vorigen mit PCl_5 , dann Brom, schließlich A. Vakuumdest. gibt den *Lactonester*, $C_{15}H_{22}O_4$, Kp.₁₃ 210°. Als sodalösl. Nebenprod. entsteht der *saure Ester*, $C_{15}H_{23}O_4Br$. — *trans-1,2-Dicarboxycyclopropan-3(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden*, $C_{13}H_{18}O_4$ (V). Aus III mit KOH bei 150°. Trennung von der cis-Säure auf Grund der Tatsache, daß nur diese mit CH_3COCl ein Anhydrid gibt. Aus wss. Aceton Nadelbüschel, F. 262°. *Dianilid*, $C_{25}H_{28}O_2N_2$, aus A. seidige Nadeln, F. 310°. — *cis-1,2-Dicarboxycyclopropan-3(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden*, $C_{13}H_8O_4$ (IV). Durch alkal. Hydrolyse des Anhydrids. Aus W. Tafeln, F. 225°. *Anhydrid*, aus PAe. Tafeln, F. 180°. *Anilsäure*, aus dem Anhydrid mit Anilin in Bzl., Nadeln, F. 175° (Zers.). — α -*Oxy-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäurelacton*, $C_{13}H_8O_4$ (Va). Aus III u. 2 n-Sodalgs. Reinigung über den Ester der Oxyssäure (Kp.₉ 192—198°). Aus Bzl. seidige Nadeln, F. 115°. *Anilinsalz*, $C_{15}H_{25}O_4N$. Aus Bzl. Nadeln, F. 192°. — α, α' -*Dibrom-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigester*, $C_{17}H_{26}O_4Br_2$ (entsprechend VI). Aus dem Chlorid von I mit Brom, dann A. Gelbes Öl. Als saures Nebenprod. entsteht das *Lacton der α -Brom- α' -oxy-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{13}H_{17}O_4Br$ (VII), aus PAe. Tafeln, F. 145°. Gibt mit h. Soda VIII. — α, α' -*Dibrom-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{15}H_8O_4Br_2$ (entsprechend VI). Aus VI mit HCOOH. Aus Ameisensäure Prismen, F. 200° (Zers.). — α -*Keto-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{13}H_{18}O_5$ (VIII). Neben *trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure* aus dem VI entsprechenden Ester mit wss. KOH bei 150°. Reinigung über den Ester (Kp.₁₀ 190—194°), neben dem noch eine Fraktion (Kp.₁₀ 142—146°) der *trans-Hexahydrohydrindyliden-2-essigsäure* entstand. Aus Bzl. Nadelbüschel, F. 166°. *Chinoxalinderiv.*, $C_{18}H_{22}O_3N_2$, mit o-Phenylendiamin in Eg., aus A. kurze Nadeln, F. 238°. *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{24}O_4N_2$, aus A., F. 176° (Zers.). *Semicarbazon des Mono-Na-Salzes*, $C_{14}H_{20}O_5N_3Na$, Prismen, F. 245° (Zers.). *Methylester*, $C_{15}H_{22}O_5$, Kp.₁₈ 208°. *Semicarbazon des Methylesters*, $C_{16}H_{25}O_5N_3$, aus dem Ester mit Semicarbazidchlorhydrat u. Na-Acetat, aus verd. A. seidige Nadeln, F. 150° (Zers.). *Phenylhydrazon des Methylesters*, $C_{21}H_{28}O_4N_2$, aus Bzl. seidige Nadeln, F. 186°. — *cis-1,2-Dicarboxy-1-oxycyclopropan-3(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden*, $C_{15}H_{18}O_5$ (XI). Aus dem VI entsprechenden Ester mit Methylalkoh. KOH. Aus W. seidige Nadeln, F. 187° (Zers.). *Anhydrid*, $C_3H_{16}O_4$, mit Acetylchlorid dargestellt, aus PAe. Prismen, F. 110°. — *cis-1,2-Dicarboxy-1-methoxycyclopropan-3(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden*, $C_{14}H_{20}O_5$ (entsprechend XI, statt OH: OCH₃). Neben dem vorigen. Abtrennung von dem trans-Isomeren über das Anhydrid. Stäbe, F. 180° (Zers.). *Anhydrid*, $C_{14}H_{16}O_4$, derbe, hexagonale Prismen, Kp.₂₀ 214°, aus PAe. F. 91°. *Anilsäure*, $C_{20}H_{25}O_4N$, Nadeln, F. 193°. *Anil*, $C_{20}H_{23}O_3N$, Prismen aus verd. A., F. 140°. *Diäthylester*, $C_{16}H_{28}O_5$, Kp.₁₅ 195°, aus PAe., Tafeln, F. 80°. — *trans-1,2-Dicarboxy-1-methoxycyclopropan-3(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden*, $C_{14}H_{20}O_5$. Neben dem vorigen, gibt kein Anhydrid. Reinigung über den Äthylester, Kp.₁₈ 190—192°. Aus wss. Aceton Nadeln, F. 185°. Gibt wie die vorhergehende Säure mit HBr *trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure*. — α -*Oxy- α' -methoxy-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{14}H_{22}O_6$ (XIII). Neben den vorigen. Aus Bzl. Tafeln, F. 171°. — *trans-Lacton der α, α' -Dioxy-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{13}H_{18}O_5$ (X). Aus dem VI entsprechenden Ester mit wss. Soda neben VIII u. dem cis-Lacton. Isolierung der Lactone über das Estergemisch, Kp.₁₅ 214—128°. Aus Bzl. Tafeln, F. 212°. *Anilinsalz*, $C_{19}H_{23}O_5N$, aus Bzl. seidige Nadeln, F. 130°. *Acetylderiv.*, aus Bzl. Nadelbüschel, F. 205°. — *cis-Lacton der α, α' -Dioxy-trans-hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure*, $C_{13}H_{18}O_5$ (XIV). Neben der trans-Form. Krystallisiert schwerer. Aus Chlf.-PAe. Blättchen, F. 195°. *Anilinsalz*, $C_{19}H_{25}O_5N$, aus Bzl. Prismen, F. 126°. — Die neutrale Fraktion der Na_2CO_3 -Hydrolyseprodd. des VI entsprechenden Esters gab bei der Vakuumdest. den kryst. *Äthylester der Oxylactonsäure*, $C_{15}H_{22}O_5$, aus PAe. rhomb. Platten, F. 127°, ferner ein Öl, dessen saure Hydrolyse X u. VIII lieferte. — *trans-Hexahydrohydrindyliden-2-aceton*, $C_{12}H_{18}O$ (XX). Aus dem Säurechlorid der *trans-Hexahydrohydrindylidenessigsäure*, Kp.₁₈ 168°, mit Methylzinkjodid in Toluol. Kp.₂₅ 142—144°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{21}ON_3$, aus A. Würfel, F. 218°. — *6-Oxy-2-keto-3-cyan-6-methylpiperidin-4(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden*, $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (XXI). Aus

XX u. Na-Cyanacetamid. Aus Methylalkohol Spieße, F. 293° (Zers.). — 2-Acetyl-trans-hexahydrohydrinden-2-malonsäure, $C_{15}H_{22}O_6$ (XXIII). Aus dem vorigen mit konz. KOH. Aus Bzl. kurze Platten, F. 169° (Zers.). Diäthylester, $C_{19}H_{30}O_5$, Kp.₁₅ 214°. Semicarbazon des Diäthylesters, $C_{20}H_{33}O_5N_3$; aus A. F. 130°. — Dilacton XXII. $C_{15}H_{20}O_4$. Aus XXI mit konz. HCl. Aus A. prismat. Nadeln, F. 154°. — 2-Acetyl-trans-hexahydrohydrinden-2-essigsäureäthylester, $C_{16}H_{26}O_3$ (entsprechend XXV). Aus dem Äthylestersäurechlorid der trans-Hexahydrohydrinden-2,2-diessigsäure mit CH_3ZnJ in Toluol. Kp.₁₅ 180°. Semicarbazon, $C_{17}H_{29}O_5N_3$, über das die Reinigung erfolgt, aus Methylalkohol, F. 138°. — Cyclohexan-3,5-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden, $C_{14}H_{20}O_2$ (XXVIII). Aus dem vorigen mit Na-Äthylat. Aus A. dicke Tafeln, F. 199°. Gibt (als Enol) eine karminrote $FeCl_3$ -Rk. Methylester, $C_{20}H_{40}O_4$, aus A. Nadeln, F. 275°. — 2-Acetyl-trans-hexahydrohydrinden-2-essigsäure, $C_{14}H_{22}O_3$ (XXV). Neben etwas I aus dem obigen Ester oder aus XXIII durch Erhitzen (neben XXII). Aus PAe. Würfel, F. 87°. Semicarbazon, $C_{15}H_{25}O_5N_3$, Tafeln, F. 202°. — Lacton XXVII, $C_{14}H_{20}O_2$. Aus XXV mit h. Acetanhydrid. Aus PAe. Nadeln, F. 58—59°. Addiert glatt Brom. — 2,5-Dicarbomethoxycyclopentan-3,4-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden, $C_{17}H_{22}O_6$ (XXX). Aus Oxalester, Na-Äthylat u. dem Dimethylester von I (neben I). Ll. in h. PAe. Aus PAe. Nadeln, F. 112°. L. in Bicarbonat, rote $FeCl_3$ -Rk. Semicarbazon, $C_{18}H_{25}O_6N_3$, aus A. F. 202° (Zers.). — Cyclopentan-3,4-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden, $C_{13}H_{18}O_2$. Aus XXX mit h. 20%/ig. H_2SO_4 . Aus PAe. Nadeln, F. 111°. Rote $FeCl_3$ -Rk. Disemicarbazon, $C_{15}H_{24}O_2N_6$, aus viel A. kleine Nadeln, F. 270°. — 2-Acetyl-trans-hexahydrohydrinden-2-essigsäure, $C_{13}H_{20}O_3$ (entsprechend XXXI). Durch Kondensation von trans-Hexahydrohydrinden-2-carbonsäurechlorid-2-essigsäureäthylester mit CH_3ZnJ u. Verseifung (neben Hexahydrohydrinden-2-carbonsäure-2-essigsäure, die in PAe. unl. ist). Aus PAe. farblose Prismen, F. 123°. Äthylester, $C_{15}H_{24}O_3$ (XXXI), Kp.₁₀ 164°. — Cyclopentan-2,4-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrinden, $C_{15}H_{18}O_2$ (XXXII). Aus XXXI mit Na-Äthylat. Aus A. Tafeln, F. 190°. Entfärbt Permanganat u. Brom. (Journ. chem. Soc., London 1931. 952—76. April. London. Imperial College of Science and Technology.)

BERGMANN.

I. F. Thorpe, Die modifizierte Spannungstheorie der Ringbildung. Vf. weist darauf hin, daß die SACHSE-MOHRsche Theorie für einfache monocycl. Systeme durch nichts gestützt zu sein scheint, daß vielmehr einiges gegen sie spricht, d. h. daß vor allem der Sechsring eben u. nicht spannungsfrei ist (vgl. THORPE u. LANFEAR, C. 1923. III. 1152; THORPE u. SPIERS, C. 1925. I. 2489). Hingegen ist das System des Dekalins (RAO, C. 1930. II. 1985) u. des Hexahydrohydrindens (KANDIAH, vgl. vorst. Ref.) spannungsfrei, also nicht eben. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1020—23. April.)

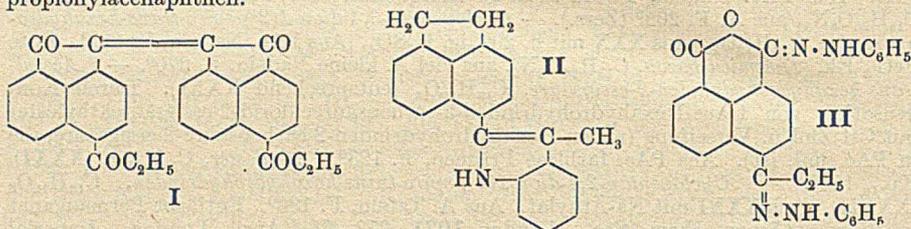
BERGMANN.

A. Fransen, Phosphorsäureester des 2,4-Diphenyl-1-naphthols. Ein neuer Fall von Dimorphie. 2,4-Diphenyl-1-naphthol (Darst. vgl. C. 1925. II. 2147) reagiert mit PCl_5 nicht wie β -Naphthol, welches hauptsächlich β -Naphthyläther u. etwas β -Chlor-naphthalin liefert, sondern wie α -Naphthol, welches vorwiegend Phosphorsäureester liefert, wodurch seine Konst. von neuem bestätigt wird. Es entsteht ein Gemisch von Phosphorsäureestern, aus dem Tri-[diphenylnaphthyl]-phosphat, $(C_{22}H_{16}O)_3PO$, rein isoliert werden konnte, u. zwar in 2 dimorphen Formen. Durch Verseifung derselben wurde Di-[diphenylnaphthyl]-phosphat, $(C_{22}H_{16}O)_2(OH)PO$, erhalten.

V e r s u c h e. 17,25 g Diphenylnaphthol in 500 ccm w. CCl_4 lösen, nach Abkühlen 40—45 g PCl_5 zugeben, 7—8 Stdn. auf W.-Bad erhitzen (flockiger Nd.), in 1 l W. gießen, CCl_4 -Lsg. neutral waschen, über $CaCl_2$ trocknen u. verdampfen, bräunlichen Sirup mit 500 ccm A. kochen, körnigen Nd. (A) nach Erkalten abfiltrieren (Filtrat B). — Nd. A (12 g) löst sich fast ganz in Bzl., u. durch Einengen werden 11 g eines Prod. von F. 120 bis 130° erhalten. Wird dieses in 250 ccm w. CCl_4 gel., 500 ccm A. zugegeben u. eingeengt, so wird es fast ohne Verlust zurückerhalten, zeigt aber nach Wiederholung des Verf. F. 198—199°. Dieses Prod. schm. nach Umkrystallisieren aus Bzl. wieder gegen 130°. Es handelt sich um 2 verschiedene Formen von Tri-[2,4-diphenyl-1-naphthyl]-phosphat, $C_{66}H_{45}O_3P$. Die FF. verändern sich bei Raumtemp. u. auch bei mehrstd. Erhitzen auf 85° nicht. Kocht man aber die Form 130° in alkoh. Suspension, so geht sie schnell in die Form 198° über. Umgekehrt entsteht erstere, wenn man die eine oder andere Form auf wenig über 200° erhitzt u. erkalten läßt. Form 130° gab kryoskop. in Bzl. ein Mol.-Gew. von nur 632, Form 198° in Campher den annähernd richtigen Wert 874. Beide Formen sind l. in Bzl., Chlf., CCl_4 , wl. in Ä., Eg., fast unl. selbst in sd. A., PAe., unl. in W. — Filtrat B hinterließ einen braunen Sirup, Gemisch von

Phosphorsäureestern, aus dem kein definiertes Prod. isoliert werden konnte. — *Di*-[2,4-diphenyl-1-naphthyl]-phosphat, $C_{44}H_{31}O_4P$. Obigen Ester mit überschüssiger alkoh. KOH einige Stdn. kochen, mit genügend W. verd., flockigen Nd. absaugen, in wenig A. lösen, mit W. bis zur Trübung u. dann mit 0,5-n. HCl versetzen. Der flockige Nd. liefert aus A. mkr. Nadelchen, F. 220—221°, ll. in h. A., Bzl., sonst wl., langsam l. in A. + konz. KOH, auf Zusatz von nicht zu viel W. kein Nd. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 550—56. April 1931. Lüttich, Univ.) LINDENBAUM.

K. Dziewoński und J. Moszew, *Über Synthesen und Umwandlungen von 2 Ketonen, Propionylderivaten des Acenaphthens: des Äthyl- α -acenaphthylketons (α -Propionylacenaphthens) und des Diäthyl- α,α -acenaphthyl-diketons (α,α -Dipropionylacenaphthens).* Bei Einw. von Propionylchlorid auf Acenaphthen in CS_2 (+ $AlCl_3$) entsteht α -Propionylacenaphthen, dessen Struktur durch die BECKMANNSCHE Umlagerung seines Oxims zu α -Propionylaminoacenaphthen bewiesen wurde. Bei der Oxidation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. lieferte die Verb. α,α' -Dipropionylbiacendion (I) u. α -Propionyl-naphthalsäureanhydrid. Das Phenylhydrazon des α -Propionylacenaphthens (in absol. A.) geht bei Einw. von HCl-Gas in β -Methyl- α -acenaphthyl-indol (II) über. Neben der α -Propionylverb. entsteht bei Einw. des Propionylchlorids auf Acenaphthen 4,5-Dipropionylacenaphthen.

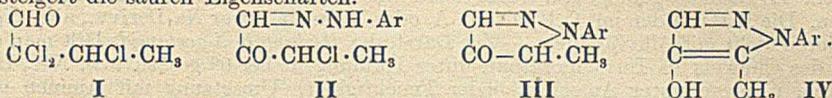


Versuche. α -Propionylacenaphthen, $C_{15}H_{14}O$; F. 69,5—70° (aus A.); Kp.₁₅ 222°; olivgrün l. in konz. H_2SO_4 . Pikrat, $C_{21}H_{17}O_7N_3$; orangefelbe Krystalle, F. 109°. Oxim, $C_{15}H_{15}ON$, F. 185—186° (aus Bzl.). — α -Propionylaminoacenaphthen, $C_{15}H_{15}ON$; F. 150 bis 151° (aus verd. A.). — α -Aminoacenaphthen, $C_{12}H_{11}N$, aus der Propionylverb. mit HCl; F. 108—109° (aus Lg. + A.). — α,α' -Dipropionylbiacendion, $C_{30}H_{20}O_4$; rote Nadeln aus Nitrobenzol; F. 286° (Zers.). — α -Propionyl-naphthalsäureanhydrid, $C_{15}H_{10}O_4$, gelbe Krystalle aus Eg.; F. 152—153°. Imid, $C_{15}H_{11}O_3N$, aus dem Anhydrid mit konz. NH_3 ; gelblich, F. 221—222°. Diphenylhydrazon, $C_{27}H_{22}O_2N_4$ (III); rote Krystalle aus Eg.; F. 192—193°. — Nitro- α -propionylacenaphthen, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus dem Keton in Eg. mit HNO_3 (1,485); gelbe Krystalle aus A.; F. 164—165°. — Phenylhydrazon des α -Propionylacenaphthens, F. 107°. — β -Methyl- α -acenaphthylindol, $C_{21}H_{17}N$ (II); grünlich gefärbte Krystalle, F. 179°; swl. in A. u. Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt grüne Fluorescenz. Dipikrat, $C_{33}H_{23}N_7O_{14} = C_{21}H_{17}N \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$; schwarze, u. Mk. braune, metall. glänzende Krystalle aus absol. A.; F. 148°. — α,α -Dipropionylacenaphthen, $C_{18}H_{16}O_2$; weniger ll. in A. als α -Propionylacenaphthen; F. 122—123°; gelbgrün l. in konz. H_2SO_4 . Pikrat, $C_{24}H_{21}O_9N_3$; orangerote Nadeln (aus A.); F. 129°. Dioxim, $C_{18}H_{20}O_2N_2$; F. 143° (aus Xylol). — α,α -Dipropionyldiaminoacenaphthen, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, durch BECKMANNSCHE Umlagerung aus dem Dipropionylacenaphthendioxim; F. 181—182° aus Bzl. — α,α -Diaminoacenaphthen, gelbliche Nadeln aus verd. A.; F. 160°. (Roczniki Chemji 11. 415—25. 1931. Krakau, Univ.) SCHÖNFELD.

K. Dziewoński und J. Schnayder, *Synthese der Ketone: Methyl-2-fluorylketon (2-Acetofluoren) und Dimethyl-2,7-fluoryldiketone (2,7-Diacetofluoren).* (Roczniki Chemji 11. 407—14. 1931. — C. 1931. I. 3465.) SCHÖNFELD.

Frederick Daniel Chattaway und Harry Irving, *Die 4-Oxy-1-aryl-5-methylpyrazole.* Während durch Kondensation von Arylhydrazinen u. β -Ketosäureestern die 5-, durch Kondensation von asymm. Arylarylhydrazinen mit solchen Estern die 3-Oxypyrazole leicht zugänglich sind, gibt es bisher keine allgemein gültige Methode zur Darst. von 4-Oxypyrazolen. Aus den Arylhydrazonen von β -Chlor- α -ketobutyraldehyd (II), die nach CHATTAWAY u. IRVING (C. 1930. I. 2878) aus Butylchloralhydrat (Hydrat von I) u. Arylhydrazinen in A. leicht zugänglich sind, entstehen nun mit Na-Äthylat 4-Oxy-1-aryl-5-methylpyrazole (IV) durch Abspaltung von HCl u. gleichzeitige Enolisierung der primär gebildeten Verb. III. Die farblosen Verb. IV besitzen gleichzeitig saure u. bas. Eigg. u. sind sehr resistent gegen Hydrolyse- u.

Reduktionsvers. FEHLINGSche Lsg., ammoniakal. Silberlsg. u. alkal. Permanganat werden reduziert, Derivv. der tautomeren Form III lassen sich nicht darstellen, wohl aber Benzoyl- u. p-Chlorbenzolsulfonylverb. (der OH-Gruppe) u. Additionsprodd. mit Pikrinsäure, Jodmethyl etc. Halogensubstitution im Arylkern schwächt die bas. u. steigert die sauren Eigenschaften.



Versuche. 4-Oxy-1-phenyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (IV, Ar = C_6H_5). Aus β -Chlor- α -ketobutyraldehydphenylhydrazon, das nicht rein isoliert werden muß, mit Na-Äthylat in A. Aus Aceton oder Aceton-PAe. farblose Prismen, F. 136,5—137,5°. Zuerst blaue, dann leuchtend gelbe FeCl_3 -Rk. Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus der Base in Bzl. mit HCl-Gas, F. 83° (Zers.); gibt an der Luft HCl ab. Chloroplatinat, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$, aus konz. HCl orangefarbene Prismen, F. 205° (Zers.). Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_3$, aus A. goldgelbe Prismen, F. 154—154,5°. Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, dargestellt mit Benzoylchlorid in Alkali; aus A. farblose Prismen, F. 91,5°. p-Chlorbenzolsulfonylderiv., $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$, aus A. farblose Prismen, F. 87°. Jodmethylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{J}$, im Bombenrohr bei 100° dargestellt, aus A.-Äther kurze Prismen, F. 201—202° (Zers.). — 4-Oxy-1-phenyl-1,5-dimethylpyrazoliniumhydroxyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus dem vorhergehenden Jodmethylat mit Silberoxyd in W. Aus Chlf. rhomb. Tafeln, F. 150—155° (Zers.; dunkelt bei 145°). Blutrote FeCl_3 -Rk. — 4-Oxy-1-phenyl-1,5-dimethylpyrazoliniumchlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$. Aus der Base mit verd. HCl. Aus Chlf.-Ä. Prismen, F. 225° (Zers.). — Chloroplatinat, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$. Aus verd. HCl orangefarbene Prismen, F. 190—195° (Zers.). — 1-Phenyl-5-methylpyrazol entsteht aus der Oxyverb. mit farblosem Phosphor u. PBr_3 . Es hat die von STÖRMER u. MARTINSEN (LIEBIGS Ann. 352 [1907]. 333) angegebenen Eiggg. u. läßt sich zu 1-Phenylpyrazol-5-carbonsäure (CLAISEN u. ROOSEN, LIEBIGS Ann. 278 [1894]. 292) oxydieren. — 4-Oxy-1-o-tolyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (IV, Ar = o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Darst. analog. Aus A. farblose Prismen, F. 157,5°. Jodmethylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{J}$, aus A.-Ä.-Prismen, F. 198° (Zers.). — 4-Oxy-1-m-tolyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (IV, Ar = m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Aus Bzl.-PAe. Prismen, F. 120°. — 4-Oxy-1-p-tolyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (IV, Ar = p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Aus Bzl.-PAe Prismen, F. 125°. — 4-Oxy-1-p-chlorphenyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ (IV, Ar = p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). Aus Bzl. Prismen, F. 141—142°. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}$, aus A. hellgelbe Prismen, F. 125—126°. Chlorhydrat, F. 98—102° (Zers.). Jodmethylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{ClJ}$, aus A. rhomb.-Tafeln, F. 196—197° (schwache Zers.). Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$, aus A. farblose Prismen, F. 95—96°. — 4-Oxy-1-p-bromphenyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}$ (IV, Ar = p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$). Aus Bzl. Prismen, F. 143°. Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}$, aus A. farblose Prismen, F. 108,5—109°. — 4-Oxy-1-(2',4'-dichlorphenyl)-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$ (IV, Ar = o,p- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$). Aus A. farblose Oktaeder, F. 184° (Krystalstrukturbest. vgl. im Original). Gibt kein Pikrat oder Jodmethylat. Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus konz. HCl rhombische Tafeln, F. 96° (Zers.). Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$, aus A. rechtwinklige Tafelchen, F. 112,5—113°. — 4-Oxy-1-(2',4'-dibromphenyl)-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$ (IV, Ar = o,p- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$). Aus A. derbe Krystalle, F. 186°. Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus A. farblose Prismen, F. 112—113°. — 1-(2',4'-Dichlorphenyl)-5-methyl-3-pyrazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$. Aus β -Acetyl-2,4-dichlorphenylhydrazin u. Acetessigester mit PCl_5 . Aus A. farblose Prismen, F. 208—209°. Na-Salz, farblose Nadeln, F. 55° (Zers.). 3-Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}_2$, aus A. haarfeine Prismen, F. 98—99°. — 4-Brom-1-(2',4'-dichlorphenyl)-5-methyl-3-pyrazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{Br}$. Aus dem vorigen in Eg. mit Brom. Aus A. derbe Krystalle, F. 241—242° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 786—94. April. Oxford, The Queens College Lab.)

BERGMANN.

R. Locquin und V. Cerchez, Über das Chlorid, die Ester und die Amide der Hydantoin-3-essigsäure und die Möglichkeit, diese Derivate zur Charakterisierung der Alkohole und Amine zu benutzen. (Unter teilweiser Mitarbeit von André A. Policard.) (Vgl. C. 1931. I. 3122 u. früher.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1929. I. 999. Nachzutragen ist: Die Darst. des Hydantoin-3-acetylchlorids wird ausführlich beschrieben. — Hydantoin-3-essigsäureäthylester bildet sich glatt, wenn man die Säure mit 10 Teilen absol. A. u. einigen Tropfen HCl-gesätt. A. bis zur Lsg. kocht. Zur Darst. der übrigen Ester sättigt man das Gemisch von Säure u. Alkohol mit HCl, oder man setzt das Chlorid in Tetrachloräthan mit dem Alkohol unter Zusatz von Pyridin um. Die

Ester des Geraniols u. Citronellols konnten wegen extremer Löslichkeit nicht rein erhalten werden, u. beim *Methylester* führte nur das Diazomethanverf. zum Ziel. Die Ester krystallisieren gut, schm. relativ hoch u. werden durch sd. verd. HCl glatt verseift. Sie sind den Allophanaten recht ähnlich u. können zur Charakterisierung der Alkohole dienen. Es ist nicht gelungen, den Äthylester mit Na u. A. zum prim. Alkohol zu reduzieren. Die Ester bilden mit C_2H_5ONa in A. oder Na in Bzl. zwar Na-Deriv., aber diese reagieren nicht mit Alkyljodiden. — Zur Darst. des *Hydantoin-3-acetamids* läßt man die Lsg. des Chlorids in Tetrachloräthan unter Kühlung in bei 0° gesätt. äth. NH_3 -Lsg. tropfen, u. zwar unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit. Umsetzung mit Aminen vgl. kurzes Ref. Das Verf. eignet sich besonders gut zur Charakterisierung der Pyrazoline. Mit $(C_2H_5)_2NH$ u. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ konnten keine Amide erhalten werden. — Sämtliche Verb. sind in den 3 nachst. Ref. beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 595 bis 600. April 1931.)

LINDENBAUM.

V. Cercez, *Über einige Ester der Hydantoin-3-essigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) *Hydantoin-3-essigsäure-n-propylester*, $C_8H_{12}O_4N_2$. Aus Säure, Alkohol u. HCl-Gas. Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 116°. — *Isobutylester*, $C_9H_{14}O_4N_2$, Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 124°. — *Isomylester*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$, Blättchen aus Bzl.-Pae., F. 104°. — *sek.-Octylester*, $C_{13}H_{22}O_4N_2$, Blättchen aus A.-Pae., F. 84°. — *Cyclohexylester*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, Blättchen, F. 184°. — Die niederen Ester lösen sich in h. W., die höheren nicht mehr. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 600—02. April 1931.)

LINDENBAUM.

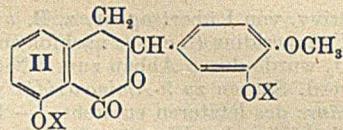
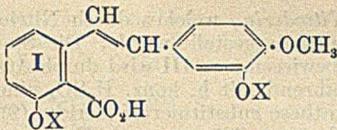
V. Cercez, *Über einige Amide der Hydantoin-3-essigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1929. I. 999. Nachzutragen ist: Das *Anilid* wurde dargestellt: 1. aus dem Chlorid u. Anilin in Toluol; 2. in Ä.-Tetrachloräthan unter Zusatz von Pyridin; 3. in Ggw. von $NaHCO_3$ -Lsg.; 4. aus der Säure u. Anilin bei 150° (einige Stdn.). Krystallisiert aus W. oder A. — *Hydantoin-3-acetbenzylamid*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$. Äth. Lsg. von Amin u. Pyridin mit Lsg. des Chlorids in Tetrachloräthan versetzen, später mit Dampf dest. Nadeln aus A., F. 209—210°, l. in h. W. — *Piperidid*, $C_{10}H_{15}O_3N_3$. Analog ohne Pyridin. W. zugeben, ausäthern, wss. Lsg. verdampfen. Prismen aus A., F. 168°, zl. in W. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 602—07. April 1931.)

LINDENBAUM.

André A. Policard, *Über einige neue Ester und Amide der Hydantoin-3-essigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) *Hydantoin-3-essigsäuremethylester*, $C_6H_8O_4N_2$. In Acetonlsg. der Säure CH_2N_2 einleiten, einengen, mit Ä. fällen. Nadeln, F. 91°, zl. in W. — *n-Butylester*, $C_9H_{14}O_4N_2$. Aus Säure, Alkohol u. HCl-Gas (W.-Bad). Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 95°. — *sek.-Butylester*, $C_9H_{14}O_4N_2$, Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 142°. — *Benzylester*, $C_{12}H_{13}O_4N_2$. Ebenso, überschüssigen Benzylalkohol im Vakuum verdampfen. Krystalle aus A., Nadeln aus W., F. 142°. — *Phenylester*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$. Aus dem Chlorid u. Phenol in Ggw. von Pyridin. Nadeln aus W. oder A., F. 205—206°. — *Cholesterylester*, $C_{32}H_{50}O_4N_2$. Wie vorst. Krystalle aus Eg., F. 304—305° (bloc), wl. Gibt tiefblaue LIEBERMANNsche Rk. — *Hydantoin-3-acetmethylamid*, $C_6H_9O_3N_3$. Aus dem Chlorid in Tetrachloräthan u. äth. $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. Nd. auf Ton 5—6 Tage an der Luft liegen lassen. Fraktioniert aus A. körnige Krystalle, F. 223°, zl. in W. Als Nebenprod. Nadeln von F. 173°. — *m-Xylidid-(1,3,4)*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$. Wie vorst. Nach Dampfdest. Nadeln aus W., F. 242° (Hg-Bad). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 607—12. April 1931. Lyon, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano, *Über die Konstitution des Hydrangenols und Phyllodulcins*. IV. *Synthese des Phyllodulcindimethyläthers*. (III. vgl. C. 1930. II. 2658.) Diese Synthese wurde analog der des Hydrangenolmethyläthers (III. Mitt.) durchgeführt unter Ersatz der p-Methoxyphenylessigsäure durch Homoveratrumsäure. Das Benzylphthalidderiv. wurde wie früher zum K-Salz der entsprechenden Stilbencarbonsäure hydrolysiert, dieses aber jetzt durch Erhitzen in Glycerin zur Stilbencarbonsäure (I, X = CH_3) dehydratisiert. Letztere wurde durch H_2SO_4 zu II (X = CH_3) isomerisiert, ident. mit natürlichem *d,l-Phyllodulcindimethyläther*. Partielle Entmethylierung desselben zu *Phyllodulcin* (II, X = H) gelang noch nicht. — Mittels des obigen Glycerinverf. ließ sich Phyllodulcin leicht in I (X = H) überführen, welches zu I (X = CH_3) methyliert wurde. — Die für Phyllodulcin früher (I. Mitt., C. 1929. I. 999) angenommene Benzylphthalidformel ist zu streichen, ebenso der Name *Isophyllodulcin*. Der Süßstoff der Amatschabblätter enthält nur d- u. d,l-Phyllodulcin. Die d-Verb. wird schon durch Umfällen aus alkal. Lsg. oder durch w. verd. HCl racemisiert.



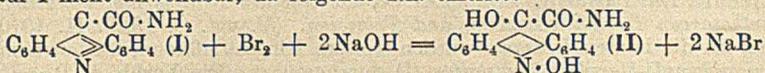
Versuche. 7,3',4'-Trimethoxybenzalphthalid, $C_{18}H_{16}O_5$. Homoveratrumsäure mit 3-Methoxyphthalsäureanhydrid zusammenschmelzen, Na-Acetat zugeben, 8 Stdn. auf 180—190° erhitzen, mit Essigester + wenig W. extrahieren, mit Soda waschen usw. Gelbe Blättchen aus Essigester, F. 184°. Alkoh. Lsg. fluoresciert stark bläulich. — 7,3',4'-Trimethoxybenzylphthalid, $C_{18}H_{18}O_5$. Voriges mit KOH in 50%ig. A. lösen (blutrot), mit W. verd., Na-Amalgam bis zur Entfärbung eintragen (W.-Bad), ansäuern, mit Chlf. ausziehen. Seidige Nadeln aus A., F. 142°, unl. in k., l. in h. Lauge. — 3,3',4'-Trimethoxystilben-2-carbonsäure, $C_{18}H_{18}O_5$ (I, X = CH_3). 0,5 g des vorigen in 10 ccm w. 5%ig. methylalkoh. KOH lösen, verdampfen, mit 15 ccm wasserfreiem Glycerin 3 Stdn. auf 180° erhitzen, mit W. verd., ansäuern, ausäthern. Nadeln aus CH_3OH , F. 172°, ident. mit Dimethylätheranhydrophyllodulcinsäure (vgl. unten). Mit CH_2N_2 der Methylester, F. 142° (vgl. unten). — 8,3',4'-Trimethoxy-3-phenyl-3,4-dihydroisocumarin oder d,l-Phyllodulcindimethyläther, $C_{18}H_{18}O_5$ (II, X = CH_3). 1. Vorige in k. konz. H_2SO_4 lösen, nach 5 Min. in W. gießen. 2. Aus d,l-Phyllodulcin u. CH_2N_2 . Nadeln aus A., F. 105°, nach längerem Aufbewahren oder Impfen F. 125° (stabile Form). — Anhydrophyllodulcinsäure, $C_{16}H_{14}O_5$ (I, X = H). Je 0,5 g d,l-Phyllodulcin u. KOH mit 15 ccm Glycerin 3 Stdn. auf 180—200° erhitzen, mit W. verd., ansäuern. Gelbliche Prismen aus A., Sintern gegen 130°, F. gegen 165°. Die Schmelze liefert aus A. d,l-Phyllodulcin. — Trimethylätherester, $C_{19}H_{20}O_5$. Mit CH_2N_2 in Ä. Blättchen aus A., F. 142°. — Dimethyläther (I, X = CH_3). Aus vorigem mit alkoh. KOH. F. 172°. — Opt.-akt. Phyllodulcin, derbe Prismen, F. 105—110°, $[\alpha]_D = +68,3^\circ$ in Aceton. Nach 2—3-std. Erwärmen auf 100° in A. mit konz. HCl oder in Suspension mit 3%ig. wss. HCl zeigten die Krystalle F. 132° u. waren inakt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1252—56. 10/6. 1931. Tokyo, Univ.)

LINDENBAUM.

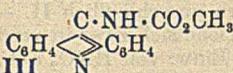
Y. Asahina und Mototaro Inubuse, Darstellung des Cyanidins aus Quercetin. Während sich Quercetinpentamethyläther durch Na-Amalgam leicht zum Cyanidin-pentamethyläther reduzieren läßt (vgl. C. 1930. I. 529), versagt dieses Verf. beim Quercetin selbst, vermutlich weil das im Pyronkern stehende OH störend wirkt. Vff. haben daher das Rutin (Quercetinrhamnoglykosid), in welchem jenes OH an den Zuckerrest gebunden ist, reduziert u. tatsächlich ziemlich glatt Cyanidin erhalten. — 2 g Rutin (aus Sophora japonica) in 10 ccm W. mit 35 g 3%ig. Na-Amalgam auf einmal versetzen, nach ca. 1 Stde. (Temp. nicht über 10°) mit HCl ansäuern, 1/2 Stde. erwärmen, stehen lassen, Nd. mit 7%ig. HCl waschen, trocknen, mit HCl-haltigem Ä. erschöpfend extrahieren. Rückstand liefert aus A. + HCl-haltigem Ä. (wiederholt) Cyanidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl + H_2O$, dunkelrote Nadeln, l. in Soda oder Lauge (violett). Mit $FeCl_3$ in A. violett. In w. konz. HCl mit $FeCl_3$ das $FeCl_3$ -Doppelsalz, $C_{15}H_{11}O_6Cl, FeCl_3$, fast schwarzes Krystallpulver. Spektrum im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1256—57. 10/6. 1931. Tokyo, Univ.)

LINDENBAUM.

Kurt Lehmstedt, Über ms-Acrinderivate (II). VI. Mitt. über Acridin. (I. vgl. C. 1928. II. 2363; V. vgl. C. 1930. II. 64.) In Verfolgung therapeut. Ziele sollte das jetzt leicht zugängliche Acridin-9-carbonsäureamid (I; l. c.) in das 9-Amin u. dessen Derivv. übergeführt werden. Da das im D. R. P. 364036 (C. 1923. II. 1251) angegebene Verf. schlechte Ausbeute gibt, wurde das Verf. von JEFFREYS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 898) herangezogen, wonach ein Amid durch 2 Moll. CH_3ONa u. 1 Br_2 in den Carbamidssäuremethylester umgewandelt wird. Ohne weiteres ist jedoch das Verf. auf I nicht anwendbar, da folgende Rk. eintritt:



Acridin wird bei gleicher Behandlung zu Acridon oxydiert. Arbeitet man aber mit überschüssigem CH_3ONa , so bildet sich glatt der Carbamidssäureester III. Offenbar ist freies CH_3ONa zur Bldg. des Na-Salzes des N-Brom-amids nötig. Analoge Ester werden erhalten, wenn man das CH_3OH durch andere Alkohole ersetzt. Sie wirken anästhesierend u. zugleich antisept. — Das Verf. ist auch



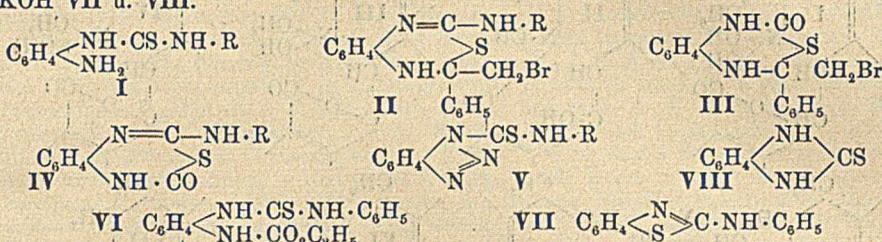
auf Derivv. von I übertragbar, z. B. auf das 4-Nitroderiv., welches durch Nitrierung des 9-Cyanacridins (l. c.) u. nachfolgende Verseifung dargestellt wurde. Die Stellung des NO_2 wurde durch Abbau zum 4-Nitroacridin bewiesen. — III wird durch Ätzalkal oder verd. Säuren zu 9-Aminoacridin verseift, während mit h. konz. H_2SO_4 eine Disulfonsäure des letzteren entsteht. — Für die Synthese substituierter Acridyl-(9)-urethane ist folgender Weg zweckmäßig: N-Phenylanthranilsäuren nach ULLMANN zu Acridonen kondensieren, diese mit PCl_5 in 9-Chloracridine u. weiter mit KCN-CuCN in 9-Cyanacridine überführen, letztere zu den Amidn verseifen, dann wie oben. — 9-Phenylacridin reagiert mit methylalkoh. Lauge u. Br nicht entsprechend obiger Gleichung, sondern liefert ein Dibromderiv.

Versuche. 9,10-Dioxy-9,10-dihydroacridin-9-carbonsäureamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (II). Lsg. von 1 Mol. I u. 2 Moll. CH_3ONa in CH_3OH mit 1 Br_2 in CH_3OH versetzen, 10 Min. kochen, verdampfen, mit W. verreiben. Zinnberrote Prismen aus A., Zers. 169° (bei 167° eingetaucht), unl. in verd. Säuren u. Laugen, geschmacklos. — Acridon. Ebenso aus Acridin (1 Stde. kochen), Rohprod. mit sd. NaHSO_3 -Lsg. ausziehen. Aus A., F. 354° . — Acridin-9-carbaminsäuremethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (III). Wie oben mit 3 Moll. CH_3ONa , nach Kochen mit Eg. neutralisieren u. dest., Rückstand mit W. verreiben. Nadeln aus CH_3OH , F. $203,5^\circ$ (Rötung). Aus h. verd. HCl das Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, gelbe Nadeln, in verd. Lsg. blaugrün fluoreszierend. — Äthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Analog mit A. u. den doppelten Mengen Alkali u. Br, da sich CHBr_3 bildet. Nadeln aus A., F. 193° (vgl. D. R. P. 364035, l. c.). — n-Butylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Hier wird benzol. Br-Lsg. benutzt, nach Kochen mit Dampf dest. Nadeln aus Aceton, F. $148-150^\circ$. — Benzylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Wie vorst. Nadeln aus A., F. $193-194^\circ$. — 4-Nitroacridin-9-carbaminsäuremethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$. Amid (vgl. unten) in viel 2,5-3 Moll. NaOH enthaltendem h. CH_3OH lösen, abkühlen, dann wie oben. Schwach bräunliche Prismen aus CH_3OH , F. 218° (Rötung; bei 218° eingetaucht). — 4-Nitro-9-cyanacridin, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. 9-Cyanacridin in konz. H_2SO_4 lösen, bei $45-50^\circ$ 1,1 Mol. HNO_3 (D. 1,5) einrühren, 10 Min. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen, Nd. waschen u. mit verd. NH_4OH verflühen. Dunkelgelbe Prismen aus Eg., F. 216° (Schwärzung), sehr schwach bas. Aus dem H_2SO_4 -Filtrat ein 2. Prod. von Zers. 275° . — 4-Nitroacridin-9-carbonsäureamid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Voriges in 90% ig. H_2SO_4 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen, mit NH_4OH alkalisieren. Gelbe Nadelchen aus Eg., Zers. 280° (bei 274° eingetaucht). Beim Gießen des Rk.-Gemisches in W. fällt das Sulfat, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, aus, hellbraune Prismen, F. 275° (Zers.). — 4-Nitroacridin-9-carbonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$. Zuerst wie vorst., in die erkaltete H_2SO_4 -Lsg. NaNO_2 eintragen, 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen. Hellbraune Täfelchen aus Eg., Zers. 208° , zwl. in wss., ll. in alkoh. Lauge. — 4-Nitroacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$. Vorige in Nitroblz. bis zur beendeten CO_2 -Entw. (6 Min.) auf 190° erhitzen, 2-n. HCl zugeben, Nitroblz. abblasen, h. filtrieren, mit NH_4OH fällen. Silbergänzende Blättchen aus A. (Kohle), F. 166° (vgl. MAYER u. STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 1306). — 9-Aminoacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$. III mit gleicher Menge Ca(OH)_2 einige Minuten auf 220° erhitzen, mit h. A. ausziehen. Gelbe Prismen, F. 234° (vgl. D. R. P. 360421; C. 1923. II. 1249). — Disulfonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. III in konz. H_2SO_4 $1\frac{1}{2}$ Stde. auf $110-120^\circ$ erhitzen, in W. gießen, mit NH_4OH eben neutralisieren (Kongo). Aus schwach salzsäurem W. hellgelbe Nadeln, F. $>350^\circ$, meist unl. Wss. Lsg. fluoresciert stark blau. Aus h. KOH das K-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadelchen. — Dibrom-9-phenylacridin, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NBr}_2$. Aus 9-Phenylacridin, KOH u. Br in sd. CH_3OH ($\frac{3}{4}$ Stdn.). Schwach gelbliche Nadeln aus Bzl., F. $267-269^\circ$. Hydrochlorid braun, durch W. zers. — 9-Cyanacridin. Aus 9-Chloracridin, KCN u. CuCN in CH_3OH (Rohr, $160-170^\circ$, 4 Stdn.). Nadeln aus CH_3OH , F. 179° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1232-39. 10/6. 1931. Hannover, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Tejendra Nath Ghosh, Verlängerte o-Derivate des Benzols und ihr Ringschluß. VI. Synthese von Heptathiodiazinen und Triazolen. (V. vgl. C. 1929. II. 1010.) Im Anschluß an die letzten Unters. wurden weitere Ringschlußkondensationen mit den 1-[o-Aminophenyl]-3-arylthioharnstoffen (I) durchgeführt. Die Verbb. I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ u. p-Tolyl) liefern mit ω -Bromacetophenon III, welches in verd. Alkalien l. ist u. durch HgO nicht entschweifelt wird. Als nicht isolierbare Zwischenstufe ist II anzunehmen, welches zu III hydrolysiert wird. I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) liefert dagegen ausschließlich II. — Mit COCl_2 reagieren die Verbb. I unter Bldg. der Verbb. IV, welche sich zwar in verd. Alkalien lösen, aber keine Mercaptaneigg. aufweisen. — Durch Einw. von HNO_2 auf I entstehen die Verbb. V (vgl. ROBINSON u. THORNLEY, C. 1925. I. 87), welche sich

in verd. Alkalien lösen, durch HgO entschweifelt werden u. nach einigem Stehen Senfö1 abspalten. — *o*-[Phenylthioureido]-phenylurethan (VI) liefert unter der Wrkg. von KOH VII u. VIII.

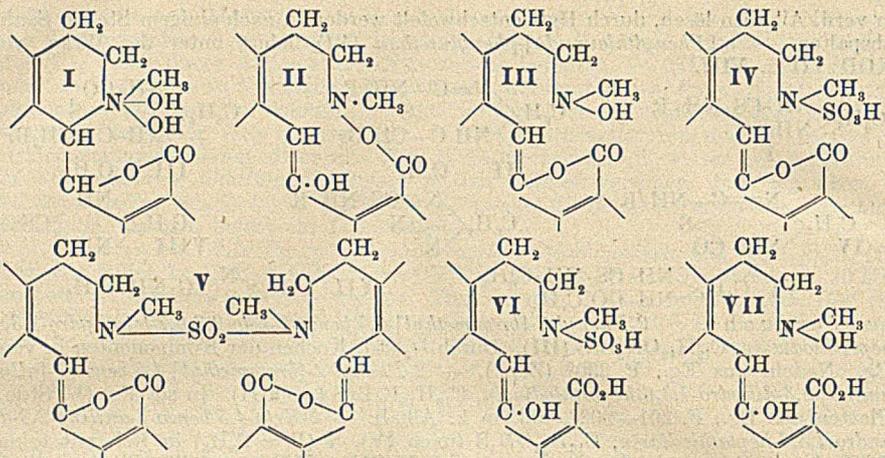


Versuche. 2-Phenyl-2-[brommethyl]-4,5-benzo-7-keto-2,3,6,7-tetrahydro-1,3,6-heptathiodiazin, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{BrS}$ (III). Durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen der Komponenten in verd. Eg. Nadeln aus Eg., F. 230° (Zers.). — 2-Phenyl-2-[brommethyl]-4,5-benzo-7-[allyl-egino]-2,3-dihydro-1,3,6-heptathiodiazin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{BrS}$ (nach II). In sd. Eg. ($\frac{1}{2}$ Stde.). Platten aus Eg., F. 201—202°, unl. in k. Alkali. — 2-Keto-4,5-benzo-7-anilino-2,3-dihydro-1,3,6-heptathiodiazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$ (nach IV). I (R = C_6H_5) in Bzl. mit toluol. COCl_2 -Lsg. 1 Stde. gekocht, Prod. aus verd. NaOH + HCl umgefällt. Platten aus A., F. 175—176°. Methylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$, Prismen aus A., F. 126—127°. — 2-Keto-4,5-benzo-7-p-toluidino-2,3-dihydro-1,3,6-heptathiodiazin, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$, Platten aus A., F. 184—185°. — 2-Keto-4,5-benzo-7-asymm. m-xylidino-2,3-dihydro-1,3,6-heptathiodiazin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$, Platten aus A., F. 173—174°. Acetylderiv., Nadeln aus Eg., F. 202—204°. — 1-[Phenylthiocarbonamido]-4,5-benzo-1,2,3-triazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ (nach V). Durch Tropfen von wss. NaNO_2 -Lsg. in die Eg.-Lsg. von I (R = C_6H_5) im Kältegemisch. Platten aus A., F. 87—88°. — 1-[p-Tolythiocarbonamido]-4,5-benzo-1,2,3-triazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, gelbliche Platten aus A., F. 115°. — 1-[o-Aminophenyl]-3-m-tolythioharnstoff, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (nach I), Prismen aus Bzl., F. 144°. — 1-[m-Tolythiocarbonamido]-4,5-benzo-1,2,3-triazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, gelbliche Platten aus A., F. 94°. — 2-Anilinobenzothiazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (VII). VI mit überschüssiger 15%ig. KOH ca. 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, mit W. verd., Nd. mit h. W. gewaschen. Platten aus A., F. 158—159°. — o-Phenylthioharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$ (VIII). Aus dem alk. Filtrat mit Säure. Prismen aus schwach saurem W., F. 301—302° (vgl. V. Mitt.). (Journ. Indian chem. Soc. 8. 71—76. Febr. 1931. Bangalore, Indian Inst. of Sc.)

LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, Über die Aminoxyde der Alkaloide. VIII. Umwandlung des Hydrastin-N-oxids in ein Dialkylhydroxylamin: N-Oxynorhydrastimethin und N-Oxyhydrastein. (VII. vgl. C. 1930. II. 245.) Wie schon früher (C. 1929. I. 1697) kurz mitgeteilt, geht Hydrastin-N-oxid (I) leicht in eine gelbe, opt.-inakt. Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}$ (F. 189°) über, welche Vff. anfangs für das dem Anhydro-N-oxynornarcein (VII. Mitt.) analoge Anhydro-N-oxyhydrastein (II) hielten. Aber dazu paßt nicht, daß die Verb., wie schon l. c. berichtet, ein Hydrochlorid bildet. Weiter wurde festgestellt, daß ein mehrere Monate altes Präparat sich nicht mehr völlig in Säuren löst, sondern 25—30% eines in Säuren völlig unl. Prod. enthält, welches also viel eher dem Anhydro-N-oxynornarcein entsprechen würde. Die einfachste Hypothese war, in der gelben Verb. das Zwischenprod. III, ein N-Oxynorhydrastimethin, zu erblicken, welches sich langsam in II umlagert. Tatsächlich ließ sich zeigen, daß die gelbe Verb. eine freie Hydroxylaminfunktion enthält, denn sie liefert mit SO_2 in saurer Lsg. oder auch in Chlf. die Sulfaminsäure IV; als Nebenprod. bildet sich V. IV u. V werden durch Alkalien zu den Salzen der zweibas. Säure VI hydrolysiert. — II reagiert nicht mit SO_2 u. wird durch mäßig konz. w. HCl teilweise wieder zu III isomerisiert, welches aus der sauren Lsg. durch Soda gefällt wird. Eine analoge Isomerisierung des Anhydro-N-oxynornarceins gelingt nicht. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß II nicht durch konz. HCl, wohl aber durch Alkalien, am besten Baryt, zum N-Oxyhydrastein (VII) hydrolysiert wird, welches dem N-Oxynornarcein ähnlich ist u. mit SO_2 in Chlf.-A. VI liefert. Die Red. von VII zum Hydrastein ist noch nicht gelungen, weil anscheinend hauptsächlich die Enolfunktion reduziert wird.

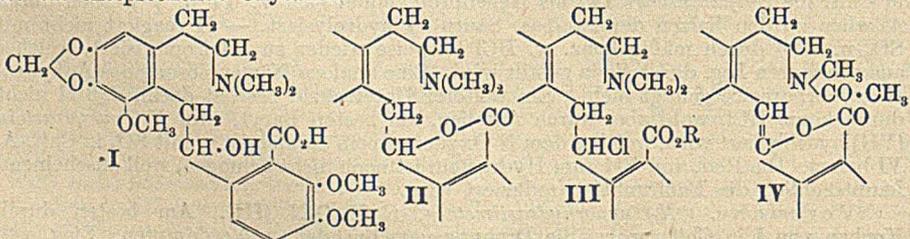
Versuche. N-Oxynorhydrastimethin, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}$ (III). Am besten durch Kochen von I in Chlf., wobei die Drehung verschwindet, u. Verdampfen. Eigg. vgl. l. c. Fast unl. in starken Säuren, aber langsam l. in 0,5-n. HCl, daraus mit konz. HCl voluminöser Nd. eines in W. ll. Hydrochlorids. Beim Erhitzen der verd. HCl-Lsg.



fällt das l. c. beschriebene wl. Hydrochlorid in gelben Prismen aus, welches schon beim Trocknen HCl abgibt. — *Anhydro-N-oxyhydrastein* (II), weißes Pulver, F. 192°. — *Sulfaminsäure des N-Oxyhydrastimethins*, C₂₁H₂₁O₉NS, 2 H₂O (IV). In die verd. HCl-Lsg. von III SO₂ einleiten, gelben Nd. mit Soda behandeln, Filtrat von unl. V mit Säure fällen. Gelbe Prismen aus Aceton, F. 229°. Verbraucht genau 1 Äquiv. Soda (Lackmus). Na-Salz sehr hygroskop. *Ba-Salz*, (C₂₁H₂₀O₉NS)₂Ba. — V bildet orangene Nadeln aus Chlf., F. 218°. — *Sulfaminsäure des N-Oxyhydrasteins* (VI). Die Disalze entstehen durch Erwärmen von IV oder V mit den berechneten Mengen Lauge. *Ba-Salz*, C₂₁H₂₁O₁₀NSBa. Die Säure ist hygroskop., ll. in A., Aceton, unl. in W., Ä. — *N-Oxyhydrastein*, C₂₁H₂₃O₈N (VII). II oder III mit überschüssigem 2-n. Baryt bis zur Lsg. (10 Min.) kochen, abkühlen, sofort HCl bis zur schwach alkal. Rk. zugeben, filtrieren, ansäuern, Nd. in Chlf. aufnehmen, einengen. Weiße Krystalle, F. 206°, lackmussauer, fast unl. in Säuren. Reduziert HgCl₂ u. FEHLINGSche Lsg. — *Äthylester*, C₂₃H₂₇O₈N. III in absol. A. mit HCl sättigen, 1 Stde. kochen, A. abdest., mit Soda zers., mit Bzl. ausziehen. Prismen, F. 125°, alkal. gegen Methylorange, l. in verd. Säuren. *Hydrochlorid*, C₂₃H₂₈O₈NCl, F. 132°. Der Ester liefert mit SO₂ in Bzl. eine *Sulfaminsäure*, C₂₃H₂₇O₁₀NS, Prismen aus A., F. 177°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 533—42. April 1931.)

LINDENBAUM.

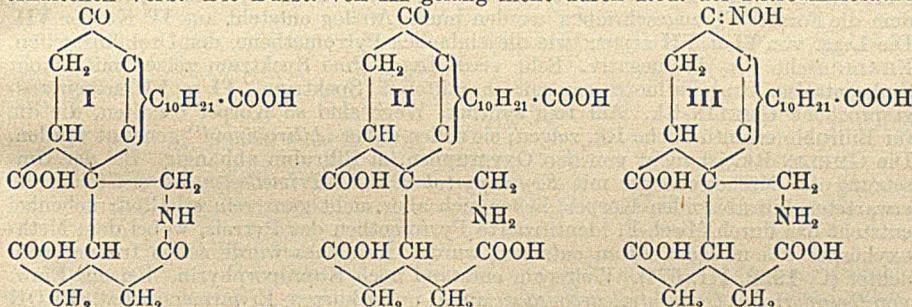
Max und Michel Polonovski, Über einige Derivate des Narcotins. *Narcein* u. *Narcotimethin* (Enollacton des Narceins, bisher Methylnarcein oder Aponarcein genannt) werden in k. verd. NaOH durch Na-Amalgam zum *Hydronarcein* (I) reduziert, welches sich sehr leicht zum *Hydronarcotimethin* (II) lactonisiert. II ist eine starke Base, bildet gut kristallisierte Salze, ein *N-Oxyd*, *Jodmethylat* u. *Anil*. Behandelt man I oder II mit sd. Alkoholen u. HCl-Gas, so entstehen, wie bei allen γ -Oxysäuren, die chlorierten Ester III, welche, mit Zn u. HCl reduziert oder mit Na-Alkoholat verseift, II zurückliefern. — Vom *Nornarcein* aus wurden mittels derselben Rkk. die I u. II analogen Verbb. mit der Gruppe NH·CH₃ erhalten, welche ganz ähnliche Eigg. aufweisen. Durch Acetylierung des Nornarceins entsteht IV u. durch Hydrolyse von IV die entsprechende Oxysäure.



Versuche. *Hydronarcein*, C₂₃H₂₉O₈N (I). Nach beendeter Rk. Filtrat mit verd. HCl genau neutralisieren. Man kann auch direkt Narcotinjodmethylat in w.

50-grädigem A. mit Na-Amalgam reduzieren. I ist weiß, krystallin, F. 154—155°, lackmusneutral, unl. in Alkalicarbonaten, l. in Laugen u. starken verd. Säuren, ll. in Chlf., unl. in Ä. Geht schon im Exsiccator langsam in II über, schneller mit sd. W., quantitativ durch Verdampfen mit verd. Säuren. — *Hydronarcotimethin*, $C_{23}H_{27}O_7N$ (II). Entsteht direkt, wenn man Narcein oder Narcotimethin in saurer Lsg., z. B. mit Zn u. HCl, reduziert. Sirupös, lackmussalkal., unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Aceton, unl. in Alkalicarbonaten, langsam l. in w. Laugen unter Rückbildg. von I, ll. in verd. Säuren. *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{28}O_7NCl$, F. 200—210°. *Nitrat*, aus verd. A., F. 196°, swl. in k. W. *Tartrat*, F. 140°. *Chloroplatinat*, aus A., F. 192°. — *N-Oxyd*, $C_{23}H_{27}O_8N$. In Aceton mit 30%_{ig}. Perhydrol. Prismen aus A., F. 153°. Wird durch SO_2 zu II reduziert. Bildet krystallisierte Salze. — *Jodmethylat*, $C_{24}H_{30}O_7NJ$. Darst. in Ä., Prod. mit Aceton verreiben. Krystalle, F. 233—234°. Spaltet mit h. konz. NaOH $(CH_3)_3N$ ab. — *Chlorhydronarceinmethylester* (nach III). Lsg. verdampfen, mit W. aufnehmen, mit Soda alkalisieren, ausäthern. Öl. *Hydrochlorid*, aus A., F. 197°. — *Äthylester*. *Hydrochlorid*, $C_{25}H_{33}O_7NCl_2$, F. 199—200°. — *Acetylnarcotimethin*, $C_{24}H_{25}O_8N$ (IV). Nornarcein mit Acetanhydrid 3 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, sirupöses Prod. mit Soda zers., mit Chlf. ausziehen. Aus A., F. 120°, unl. in k. verd. Laugen, aber langsam l. in h. n. NaOH. Aus dieser Lsg. fällt HCl *Acetylnarcein*, Prismen aus A.-Ä., F. 130°, lackmussauer, unl. in Soda, l. in NaOH. — *Hydronarcein* (analog I). Aus Nornarcein mit Na-Amalgam. Krystalle, F. 172°, sonst wie I. — *Hydronarcotimethin* (analog II). Durch Erwärmen des vorigen mit HCl als *Hydrochlorid*, aus A.-Aceton, F. 176°. Base sirupös, stark alkal. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 542—50. April 1931.) LINDENBAUM.

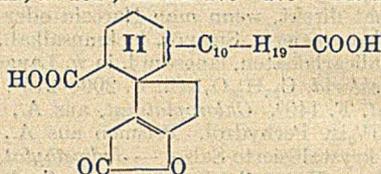
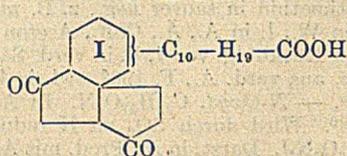
Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. XXX. Mitt. (XXIX. vgl. C. 1931. I. 1928.) Das von der Biliansäure sich ableitende Ketolactam I liefert bei der Aufspaltung mit HCl eine Aminosäure II, welche im Gegensatz zu dem entsprechenden Deriv. der Isobiliansäure kein krystallisiertes Chlorhydrat liefert, auch nicht nach Reinigung über eine mit $Cu(CH_3COO)_2$ dargestellte wenig l. Cu-Verb. Führt man jedoch II in salzsaurer Lsg. mit NH_2OH in das Oxim III über, so erhält man dieses nach Reinigung über das Cu-Salz in krystallisiertem Zustande. III erwies sich dabei ident. mit der früher (C. 1928. II. 2153) aus Biliansäureoximlactam direkt erhaltenen Verb. Die Darst. von III gelang nicht durch Red. der Nitroaminosäure



$C_{24}H_{36}O_{10}N_2$ (vgl. C. 1930. II. 1377) mit Zn + NH_3 oder Na-Amalgam. Durch Kochen der Nitroaminosäure mit NaOH u. mit alkal. $KMnO_4$ wurden Prodd. erhalten, die wl., aber nicht näher definierte Cu-Salze lieferten. Mit h. alkal. $KMnO_4$ entsteht aus III eine Verb. von der gleichen oder um 2 H-Atome ärmeren Formel, aus welcher sich mit HCl kein NH_2OH abspalten läßt. Auch die Rk. mit H_2SO_4 + $(C_6H_5)_2NH$ bzw. H_2SO_4 + Phenol ist negativ. Die über das Cu-Salz isolierte Verb. krystallisiert aus W. in rhomb. Blättchen, aus 50%_{ig}. A. in Prismen, Zers. bei 276°. — *Oximinoaminosäure* $C_{24}H_{38}O_9N_2$ (III). I wird durch Kochen mit 20%_{ig}. HCl aufgespalten, mit 1 Mol $NH_2OH \cdot HCl$ eingedampft, der Rückstand in wss. essigsauer Lsg. gebracht, mit Cu-Acetat gefällt u. der Nd. mit H_2S zerlegt. Flache Prismen aus A., Zers. bei 228°. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 276—82. 30/4. 1931. Leipzig, Veterinär-physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Kozoo Kaziro, *Über die Ursodesoxycholsäure*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1930. I. 841.) Ursodesoxybiliansäure liefert bei der Brenzrk. neben einer geringen Menge einer ungesätt. *Lactondicarbonsäure* (II) unter Abspaltung von CO_2 u. H_2O ein cycl. Keton, die einbas. *Brenzursodesoxybiliansäure* (I), was auf die 1,6-Stellung der Carboxyle in der Ursodesoxybiliansäure deutet. Bei der Dest. des *Ursodesoxybiliansäuretrimethyl-*

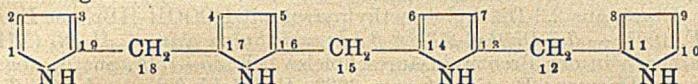
esters nach WINDAUS u. BÖHNE (C. 1925. I. 1740) entsteht ein Prod. von unveränderter Zus. u. niedrigem F., wahrscheinlich infolge Umlagerung eines H-Atoms. Die Ursodesoxycholsäure ist wahrscheinlich eine 3,6-Dioxyursocolansäure. — *Brenzursodesoxybiliansäure*, $C_{23}H_{34}O_4$ (I). Blättchen aus A., F. 182°, unrein 175—179°. Die Brenz-



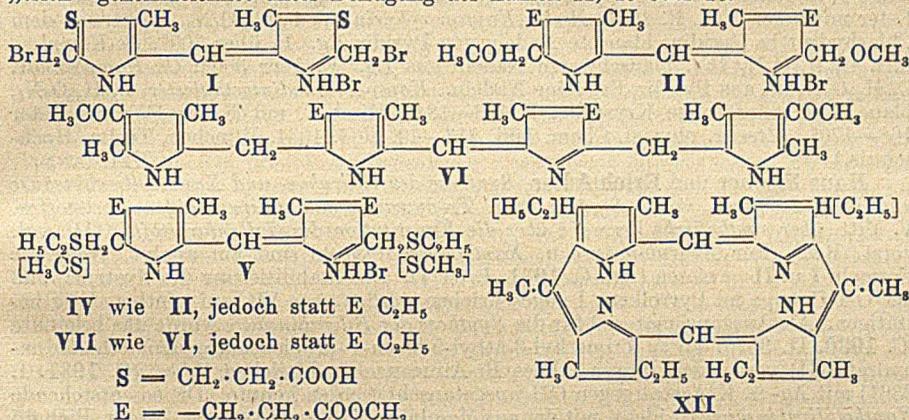
säure vom F. 182° entsteht auch bei der Brenzdest. des sauren Ursodesoxybiliansäuremethylesters vom F. 150—152°, der früher (l. c.) als Trimethylester beschrieben wurde. Methylester aus CH_3OH , F. 129—131°. — *Ursodesoxybiliansäuretrimethylester* $C_{27}H_{42}O_7$, glänzende Blättchen, F. 94°. Im Hochvakuum bei 300—320° dest. eine isomere Verb. $C_{27}H_{42}O_7$, aus CH_3OH in Blättchen, die allmählich in Nadeln übergehen, F. 69—70°. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 206—12. 20/5. 1931. Okayama, Physiolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Fischer und Alfred Kürzinger, *Über bilirubinoide Farbstoffe und über Koproporphyrin*. IV. Mitt. *über synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffs*. (III. vgl. C. 1931. I. 3361.) Die Konst. des Gallenfarbstoffs als „linear“ ist auf synthet.-analyt. Wege bewiesen worden (C. 1931. I. 3474). Gleichzeitig liefern synthet. Verss. der Vff., 4 Pyrrolkerne durch 3 Methingruppen miteinander zu verknüpfen. (Vgl. auch C. 1924. II. 1794.) Der Körper I hatte beim Verkochen mit CH_3OH eine gelbe Verb. gegeben (Diss. MORGENROTH, München, Techn. Hochsch. 1928), für die die Konst. II bewiesen wurde; mit A. entsteht die entsprechende Äthoxyverb., mit Eg.-HBr wieder I. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-di-[brommethyl]-pyrromethenbromhydrat (C. 1928. I. 528) gibt in analoger Weise Äthoxy- u. Methoxykörper (IV), mit Methyl- u. Äthylmercaptan entsteht aus II V. Setzt man II in Blz. mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol um, so entsteht unter Verlust zweier Methoxyle ein neuer Körper, dem die Formel VI zugeschrieben werden muß. Analog entsteht aus IV Körper VII. Die Lsgg. von VI u. VII zeigen, wie die einfachen Pyrrromethene, den Urobilinstreifen. EHRLICHSche Rk. ist negativ. Sehr verd. Lsgg. ohne Spektrum zeigen mit alkoh. Zinkacetatlg. Urobilinfluoreszenz mit charakterist. Spektrum. VI u. VII zeigen ausgesprochene GMELIN-Rk. Auf rein synthet. Wege sind so Körper erhalten, die für Bilirubin eigentümliche Rk. zeigen; sie sollen daher „bilirubinoid“ genannt werden. Die GMELIN-Rk. ist nicht von den Oxygruppen im Bilirubin abhängig. Bei der Umsetzung der Methoxykörper mit Kryptopyrrol u. 2,3,4-Trimethylpyrrol entstehen die erwarteten bilirubinoiden Körper, ließen sich aber nicht ganz rein erhalten; nebenbei entsteht das durch Misch-F. identifizierte Pyrrromethen des Pyrrols, wobei dem Methoxykörper das nötige C-Atom entzogen wurde. Ähnliches wurde schon früher beobachtet (C. 1922. III. 674). Weiterhin entstand noch Koproporphyrin. Bei der Einw. von Opsopyrrol u. Opsopyrrolcarbonsäure auf II unter kurzem Erwärmen in Bzl.- CH_3OH auf dem Wasserbad entsteht Ätioporphyrin u. in guter Ausbeute ein Koproporphyrin I u. III. Vff. besprechen anschließend unter Hinweis auf frühere (C. 1931. I. 3358) Ergebnisse eine Möglichkeit der biolog. Entstehung von Gallenfarbstoff u. Koproporphyrin I aus Hämin. — Verss., Körper der Art II oder V mit 5,5'-kernbromierten Pyrrromethenen zu Porphyrinen zu kondensieren, die an zwei Brücken-C-Atomen OCH_3 bzw. SCH_3 -Gruppen tragen, führten unter Abspaltung dieser Gruppen zu gewöhnlichen Porphyrinen. — Wohl der Formel XII entsprechende Porphyrine lassen sich mit HCl aus dem Rk.-Gemisch isolieren, wenn man 5,5'-Dibrom-3,3'-diäthyl-4,4'-dimethylpyrromethenbromhydrat mit dem Methen aus 2-Äthyl-4-methylpyrrol oder dem aus 2,3-Diäthyl-4-methylpyrrol in der Brenzweinsäureschmelze kondensiert. 2-Äthyl-4-methylpyrrol (C. 1926. I. 2102) wird auf einem neuen Wege aus Isonitrosoacetone u. Dipropionylmethan nach KNORRS Methode gewonnen; der Propionylrest wird abgespalten mit 35%ig. H_2SO_4 . Das 2-Äthyl-4-methylpyrrol kann entweder über den α -Aldehyd oder mit $HCOOH \cdot HBr$ zum 3,3'-Dimethyl-5,5'-diäthylpyrromethenbromhydrat kondensiert werden, das wie die Mehrzahl der Methene mit freien β -Stellungen stark zum Niesen reizt (FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 3272). Das nach FISCHER u. PÜTZER erhaltene 2,3-Diäthyl-4-methylpyrrol (C. 1928.

I. 3066) wird mit $\text{HCOOH}\cdot\text{HBr}$ zum 3,3'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetraäthylpyromethenbromhydrat kondensiert. Das Porphyrin mit den 2 freien β -Stellungen ist spektroskop. dem Phylloporphyrin sehr ähnlich, zeigt auch die Sulfonrk. (Diss. WIEDEMANN, München, Techn. Hochsch. 1929), die beim analogen Porphyrin, bei dem die 2 freien β -Stellungen mit Äthylgruppen besetzt sind, negativ ausfällt. Die Sulfonrk. scheint demnach eine Brückenldg. zu sein zwischen der freien β -Stellung u. der am Brücken-C-Atom haftenden Methylgruppe, wobei dem oxydierten S die gleiche Rolle zukäme wie der C=O-Gruppe im Phylloerythrin (C. 1931. I. 3240). — *Koproporphyrin* IV wird zur Sicherung der Konst. aus den entsprechenden Pyromethenen synthetisiert u. der *Tetramethylester* von F. 183—184° erhalten. Das *Koproporphyrin* IV gibt ein zur Reinigung sehr geeignetes *Chlorhydrat*, mit Oleum u. nachfolgender Veresterung mit Diazomethan den *Kopro-IV-rhodinester*, F. 183°. Mit H_2O_2 wird ein *Oxyporphyrin* (vgl. auch C. 1927. I. 2430) von HCl-Zahl 6 erhalten u. mit einem typ. Streifen bei 644 in schlechter Ausbeute erhalten. — (Nach Privatmitteilung.) Da die bisherige Bezeichnungsweise für die bilirubinoiden Farbstoffe zu schwer übersehbaren Wortungeheuern führt, schlägt FISCHER die den „Tripyrranen“ (vgl. folgendes Ref.) analoge Bezeichnung „Tetrapyrran“ vor für das zugrunde liegende Gerüst, dessen Atome folgendermaßen gezählt werden:



Die Farbstoffe der Leukoverb. „Tetrapyrran“ werden durch die Silben „en“, „dien“, „trien“ gekennzeichnet unter Beifügung der Zahlen 12, 15 oder 18.

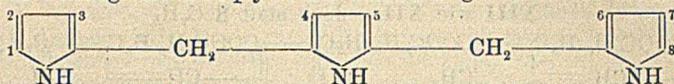


Versuche. 3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropionsäuremethylester-5,5'-dimethoxymethylpyromethenbromhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ (II), aus CH_3OH u. Chlf.-Ä. lange feine Nadeln, sll. Chlf., ll. Aceton, l. CH_3OH , Bzl., Eg., wl. Ä., F. 172—173°. *Freie Base* von II, $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_2$, wird mit verd. NH_3 in Eis-Kochsalzmischung erhalten u. sofort aus CH_3OH umkrystallisiert. Würfel, F. 71°. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropionsäureäthylester-5,5'-diäthoxymethylpyromethenbromhydrat, $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$, aus Chlf.-Ä., gelbe Nadeln, F. 182°. *Freie Base*, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2$, aus A. prismat. Stäbchen, F. 56°. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dimethoxymethylpyromethenbromhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (IV), aus CH_3OH gelbe Nadeln, Zers. 178°. *Freie Base* von IV, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$, aus CH_3OH flache Prismen, F. 85°. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-diäthoxymethylpyromethenbromhydrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, aus A., F. 180°. — *Cu-Komplexsalz* von II, $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Cu}$, aus Chlf.- CH_3OH rautenförmige Krystalle, F. 114°. *Cu-Komplexsalz* von IV, $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$, rautenförmige Krystalle, F. 168°, werden in methylalkoh. Lsg. aus den Bromhydraten mit ammoniakal. Cu-Acetatlg. erhalten. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropionsäuremethylester-5,5'-diäthylmercaptomethylpyromethenbromhydrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (V), Br aus CH_3OH oder Aceton gelbgrüne, rechteckige Blättchen, F. 186°. 3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropionsäuremethylester-5,5'-dimethylmercaptomethylpyromethenbromhydrat, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}$; das Methylmercaptan wird nach ARNDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 54 [1921]. 2236) gewonnen u. in CH_3OH bei 40° zur Einw. gebracht. Aus CH_3OH gelbgrüne prismat. Stäbchen. Zers.

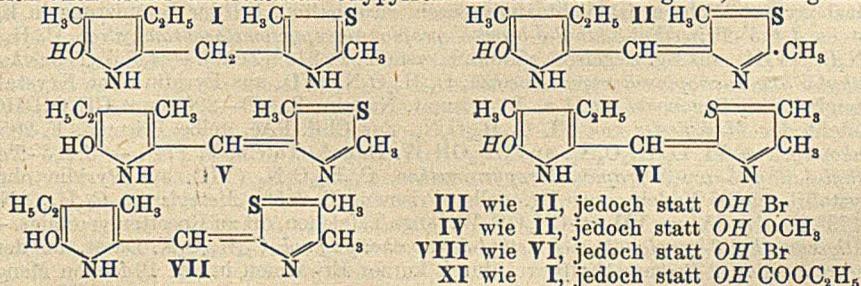
180°. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-diäthylmercaptomethylpyromethenbromhydrat, $C_{27}H_{33}N_2S_2Br$, Darst. aus IV wie V aus II, Blättchen, F. 184°. — 1,3,5,6,8,10-Hexamethyl-2,9-diacetyl-4,7-dipropionsäuremethylestertetrapyrrian-15-en-bromhydrat, $C_{37}H_{47}O_6N_4Br$ (VI), aus CH_3OH u. Chlf.-Ä. ziegelrote prismat. Stäbchen, F. 204°; freie Base $C_{37}H_{46}O_6N_4$, aus Chlf.-Ä. gelbe Nadeln, F. 183°. — 1,3,5,6,8,10-Hexamethyl-2,9-diacetyl-4,7-diäthyltetrapyrrian-15-en-bromhydrat, $C_{33}H_{43}O_2N_4Br$ (VII). Aus Chlf.- CH_3OH zu Drusen vereinigte Prismen, F. 242°; freie Base, $C_{33}H_{42}O_2N_4$, aus Chlf.-Ä. gelbe Nadeln, F. 206°, im Gegensatz zu der freien Base von VI in Chlf. nicht ll. — 1,2,3,5,6,8,9,10-Octamethyl-4,7-dipropionsäuremethylestertetrapyrrian-15-en-bromhydrat, $C_{35}H_{47}O_4N_4Br$, Darst. aus Trimethylpyrrol u. II, aus CH_3OH u. Chlf.-Ä. gelbrote Nadeln, F. 168—172°; freie Base, $C_{35}H_{46}O_4N_4$, aus Chlf.-Ä., F. 119—125°. — 1,3,5,6,8,10-Hexamethyl-2,9-diäthyl-4,7-dipropionsäuremethylestertetrapyrrian-15-en-bromhydrat, $C_{37}H_{51}O_4N_4Br$, Darst. aus II u. Kryptopyrrol, aus Bzl.-Ä. ziegelrote parallelogrammförmige Tafeln, F. 185° (unscharf). — 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol, $C_{10}H_{15}ON$, aus A. lange weiße Nadeln, F. 98°, EHRLICHSche Rk. positiv. — 2-Äthyl-4-methyl-5-formylpyrrol, $C_8H_{11}ON$, Darst. aus 2-Äthyl-4-methylpyrrol mit wasserfreier HCN, weiße prismat. Nadeln aus PAe., F. 66°. — 3,3'-Dimethyl-5,5'-diäthylpyromethenbromhydrat, $C_{15}H_{21}N_2Br$, aus Eg. ziegelrote Stäbchen, F. 202°. — 3,3'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetraäthylpyromethenbromhydrat, $C_{16}H_{29}N_2Br$, Darst. aus 2,3-Diäthyl-4-methylpyrrol mit $HCOOH \cdot HBr$, aus Eg. prismat. Stäbchen, F. 190°. — 6,7-Diäthyl-2,3,5,8- β,δ -hexamethylporphin, $C_{30}H_{34}N_4$ (XII), Darst. aus den Methenen in der Brenzweinsäureschmelze bei 135—150°, aus A. abgeschrägte blau glänzende Prismen, F. nicht unter 300°, HCl-Zahl 0,6. — 1,4,6,7-Tetraäthyl-2,3,5,8- β,δ -hexamethylporphin (XII [C_2H_5]), $C_{34}H_{42}N_4$, Darst. wie vorstehend, aus A. lange rote Nadeln. — Koproporphyrin-IV-chlorhydrat, $C_{36}H_{40}O_8N_4Cl_2$, Darst. aus dem Ester mit konz. HCl, F. 285°. Freies Koproporphyrin IV, $C_{36}H_{38}O_8N_4$, Darst. aus dem Chlorhydrat in Pyridin, blaurote Nadeln aus Pyridin-Eg. F. über 300°; Fe-Komplexsalz, $C_{36}H_{36}O_8N_4ClFe$, blauschwarze Nadeln aus Eg. F. über 300°; Cu-Komplexsalz, $C_{36}H_{36}O_8N_4Cu$, aus Pyridin-Eg. feine Nadeln. Kopro-IV-rhodinmethylester, $C_{39}H_{46}O_7N_4$, blaue, wetzsteinförmige Krystalle, F. 183—184°, Misch.-F. mit Kopro-IV-methylester 168—170°. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 213—40. 30/4. 1931. München, Techn. Hochschule.) NEUMANN.

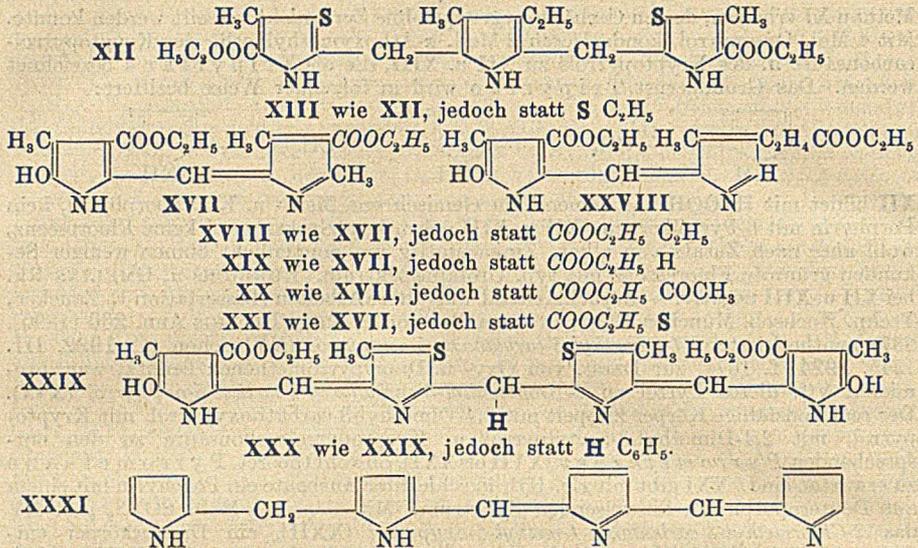
Hans Fischer und Erich Adler, *Synthese der Bilirubin- und Xanthobilirubinsäure und ihrer Isomeren, sowie Synthese von Tripyrranen und bilirubinoiden Farbstoffen. V. Mitt. über synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffs.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Für Bilirubinsäure u. Xanthobilirubinsäure sind auf analyt. Wege die Formeln I u. II bewiesen (vgl. C. 1931. I. 3474). Die Stabilisierung des Systems muß der OH-Gruppe im Pyrrolkern I zugeschrieben werden, was Vff. auf synthet. Weg bestätigen. Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Bilirubinsäure wurde das bekannte (C. 1930. II. 3576) 4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäurepyromethenbromhydrat (III) verwendet, dessen labiles Br-Atom nach zahlreichen Verss. (C. 1931. I. 3361) mit Ag- u. K-Acetat gegen OH ausgetauscht werden konnte. Die so entstehende Xanthobilirubinsäure ist ident. mit der aus Mesobilirubinogen (FISCHER, Ztschr. Biol. 65 [1914]. 174), deren F. wohl infolge der denkbaren Tautomerie der OH-Gruppe nicht konstant ist. Der Ester von II bildet ein bei 100° u. in Lsg. den HCl leicht abgebendes braunes Chlorhydrat. Statt mit Kaliumacetat läßt sich das Br in III bei schlechterer Ausbeute u. unter Entstehung von Porphyrin als Nebenprod. auch mit Na-Methylat austauschen. Der Äther von II (IV) läßt sich nach FISCHER u. FRÖWIS (C. 1931. I. 3361) isolieren u. ist zum Unterschied von II ll., besonders in Chlf.; aus 10%₀ig. NaOH fällt das Na-Salz von II; mit Diazomethan wird der Ätherester erhalten. Synthet. lassen sich bequem große Mengen von II erhalten (40 g, BREITNER). — Weiter stellen Vff. die Isomeren von II dar, die sich sowohl als Ester wie in Form der I,3,5'-Trimethyl-4-äthyl-5-brom-4'-propionsäurepyromethenbromhydrat (FISCHER u. WEICHMANN, unveröffentlicht). VI wird aus VIII erhalten, das aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carboxypyrrrol (C. 1928. II. 249) mit Hämopyrrolcarbonsäure u. Bromierung der so entstandenen Pyromethen- α -carbonsäure in Eg. dargestellt wird. VII wird aus 3,4',5'-Trimethyl-4-äthyl-5-brom-3'-propionsäurepyromethenbromhydrat (C. 1930. II. 3576) gewonnen. — K-Mesobilirubin ist demnach mit Mesobilirubin ident. (C. 1931. I. 3474) u. zu dessen Totalsynthese fehlt noch die synthet. Neoxanthobilirubinsäure. Das dazu nötige gebromte Pyromethen konnte aber vorerst nicht erhalten werden. Aus 2-Äthoxy-methyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol u. Kryptopyrrolcarbonsäure wurde das

Methan **XI** erhalten, dessen Carbäthoxygruppe ohne Zers. nicht verseift werden konnte. Mit 1 Mol. Opsopyrrol kondensieren 2 Moll. α -Äthoxymethylverb. der Kryptopyrrol-carbonsäure u. des Kryptopyrrols zu **XII** u. **XIII**, die als Tripyrran bezeichnet werden. Das Grundgerüst Tripyrran wird in folgender Weise beziffert:



XII bildet mit HCOOH anscheinend ein Gemisch von Meso- u. Koproporphyrin, kein Porphyrin mit 6 Pyrrolkernen. **XII** u. **XIII** geben kein Spektrum u. keine Fluorescenz, wohl aber nach Zusatz von alkoh. Zinkacetatlg. im Sonnenlicht binnen weniger Sekunden grüne Fluorescenz mit typ. Urobilinspektrum. **EHRLICHS** u. **GMELEINS** Rk. bei **XII** u. **XIII** negativ. — Zurückgreifend auf ältere Arbeiten (Dissertation E. Zaucker, Techn. Hochsch. München 1928), in denen das von **EMERY** (**LIEBIGS** Ann. 260 [1890]. 237) synthetisierte 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-oxypyrrrol (**XV**) schon (C. 1922. III. 1345. 1924. I. 1674) zur Darst. von Oxy- u. Dioxypyrrromethenen benutzt war, bromieren Vff. dieses Pyrrol zu 2-Brommethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-oxypyrrrol (**XVI**). Der reaktionsfähige Körper koppelt mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, mit Kryptopyrrol, mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol u. Kryptopyrrolcarbonsäure zu den entsprechenden *Pyrrromethenen* (**XVII** bis **XXI**), obwohl theoret. *Pyrrromethane* zu erwarten sind. **XXI** gibt mit Eg. HBr in schlechter Ausbeute ein Porphyrin mit einem auf Deuteroporphyrin hinweisenden Spektrum. Mit $1\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$ Moll. SO_2Cl_2 gibt **XV** das 2-Chlormethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-oxypyrrrol (**XXII**), ein Dichlorkörper entsteht nicht. Im Hinblick auf die Synthese des Bilirubins wurde weiter 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-oxypyrrrol (**XXIII**) aus α -Methyl- β , β -diacetylpropionsäureester (F. R. **MARCH**, Compt. rend. Acad. Sciences 134 [1902]. 179) analog der Synthese von **XV** dargestellt; nebenher entstanden noch 2 Körper. Die Bromierung dieses Pyrrols führte zu öligen Prodd., die Chlorierung mit 1—3 Moll. SO_2Cl_2 zum 2-Trichlormethyl-3-acetyl-4-methyl-5-oxypyrrrol (**XXV**). Einw. von SO_2Cl_2 auf das o-Acetylderiv. von **XXIII** führt unter Abspaltung der β -Acetylgruppe zu 2-Trichlormethyl-3-chlor-4-methyl-5-oxypyrrrol (**XXVI**) (vgl. C. 1924. I. 325 über Verdrängung des Acetylrestes durch Brom). **XV** gibt mit überschüssigem SO_2Cl_2 den 2-Trichlormethylkörper (**XXVII**), der wie die zwei vorher beschriebenen reaktionsträge ist, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an gechlorten Methenen (C. 1929. II. 3141). Mit verd. NaOH läßt sich 1 Mol. HCl abspalten. Mit Anilin entsteht aus **XXII** ein Kondensationsprod., vermutlich eine **SCHIFFS**che Base, aus **XXVII** unter Austritt von 3 HCl ein Kondensationsprod. mit 2 Moll. Anilin. Die Unters. über die letzten Umsetzungen sind noch nicht abgeschlossen. — In **XII** läßt sich der Carbäthoxyrest verseifen, die entstandene Carboxygruppe aber nicht abspalten. **XVI** u. **XXII** kondensieren mit Opsopyrrol zu **XXVIII**, das seinerseits mit CH_2O (C. 1931. I. 3474) das *Tetrapyrran-dien* **XXIX** u. mit Benzaldehyd **XXX** ergibt. Die **GMELEIN**-Rk. ist positiv, bei der Leukoverb. von **XXIX** auch die **EHRLICHS**che Rk., die demnach wohl an der mittleren Methanbrücke angreift, u. die Urobilinr. **XXIX** u. **XXX** zeigen mit Zinkacetat nur einen scharfen Umschlag nach Rot, aber weder Fluorescenz noch Spektrum. Der Umschlag kann möglicherweise zum **Zn-Nachweis** verwendet werden. Im Einklang mit den Ergebnissen der letzten Mitt. ist die *Urobilin-Rk.* wohl als eine *Dehydrierung des Urobilins* gemäß Schema **XXXI** aufzufassen. Mesobilirubin gibt entsprechend der Formel **XII** in C. 1931. I. 3474 keine Urobilinr., wie auch Xantho- u. Neoxanthobilirubinsäure u. die isomeren Xanthobilirubinsäuren gleich allen bisher untersuchten Oxypyrrromethenen keine Rk. geben, im Gegensatz





zu der Mehrzahl der übrigen Pyromethene. — Schließlich wird noch über eine neue ergiebige *Synthese von Porphyrin* mittels Chlormethyläther berichtet. Dieser wirkt auf trisubstituierte Pyrrole mit freien β -Stellungen unter Bldg. von Dipyrrylmethanen (KÜSTER, C. 1922. III. 1086; vgl. auch C. 1925. II. 563), auf Kryptopyrrol u. 2,4-Dimethylpyrrol unter Bldg. der Pyromethene — die freie β -Stellung des letzteren reagiert nicht —, auf Opsopyrrol u. Opsopyrrolcarbonsäure unter Bldg. von *Ätio*-u. *Koproporphyrin* in ausgezeichnete Ausbeute. Die Porphyrinbldg. ist der schärfste Nachweis für Opsopyrrol u. Opsopyrrolcarbonsäure. — Der Vers., Porphin selbst aus Pyrrol u. Chlormethyläther zu gewinnen, führte unter stark positiver Wärmetönung zu *salzsaurem Tripyrrol* (DENNSTEDT u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1887]. 1478; 27 [1894]. 478).

Versuche. *Xanthobilirubinsäure*, C₁₇H₂₂O₃N₂ (II), Darst. in Eg. aus Pyridin. Würfel mit Krystallpyridin, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 290—291°. *Methylester* von II, C₁₈H₂₄O₃N₂, Darst. mit CH₃OH·HCl, aus Chlf.-PAe. citronengelbe Prismen, F. 212°. — *Bilirubinsäure*, C₁₇H₂₄O₃N₂ (I), aus II mit 5%ig. Na-Amalgam, aus CH₃OH-W. farblose dreiseitige oder kreissegmentförmige Blättchen, F. 187—188°. EHRLICH'S u. GMELINE Rk. negativ. Eg.-HJ führt von II zum gleichen Prod. — *Xanthobilirubinsäureäther*, C₁₈H₂₄O₃N₂ (IV), aus Chlf.-PAe. büschelförmig vereinigte gelbe Nadeln, F. 145—146°. *Methylester* von IV, C₁₉H₂₆O₃N₂, aus CH₃OH gelbe, prismat. Nadeln, F. 62°; gibt mit CH₃OH·HCl den Ester von II, mit CH₃ONa u. in der Resorcinschmelze II. — 3,3',5'-*Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-5-oxypyrrromethen*, C₁₇H₂₂O₃N₂ (V), aus Eg. gelbe prismat. Nadeln, F. 289—290°, 1—2° Depression mit II. *Ester* von V, C₁₈H₂₄O₃N₂, Darst. mit CH₃OH·HCl, aus Chlf.-PAe. citronengelbe Prismen, F. 197°. *Leukoverb. von V* (Pyromethan), C₁₇H₂₄O₃N₂, aus CH₃OH-W. rechteckige Tafelchen mit abgerundeten Ecken, F. 207°. — 4,4',5'-*Trimethyl-3-äthyl-5-carboxy-3'-propionsäurepyrrromethanbromhydrat*, decarboxyliert leicht u. ist nicht analysenrein zu erhalten, bei der Bromierung in Eg. gibt es 4,4',5'-*Trimethyl-3-äthyl-5-brom-3'-propionsäurepyrrromethanbromhydrat*, C₁₇H₂₂O₂N₂Br₂ (VIII), aus Eg. ziegelrote rhomb. Krystalle, F. 214° (Zers.). — 4,4',5'-*Trimethyl-3-äthyl-5-oxypyrrromethen*, C₁₇H₂₂O₃N₂ (VI), aus Pyridin ohne Krystallflüssigkeit (im Gegensatz zu II u. V) prismat. Nadeln, F. 289—290°; mit CH₃OH·HCl entsteht der *Methylester* von VI, C₁₈H₂₄O₃N₂, aus Chlf.-PAe. gelbe Prismen, F. 205°. *Leukoverb. von VI*, C₁₇H₂₄O₃N₂, aus CH₃OH-W. rhomb. Tafeln, F. 174°. — 3,4',5'-*Trimethyl-4-äthyl-5-oxypyrrromethen*, C₁₇H₂₂O₃N₂ (VII), aus Pyridin ohne Krystallfl., gelbe Nadeln, aus Eg. gelbe Prismen, F. 265°; *Methylester*, C₁₈H₂₄O₃N₂, F. 173°. *Leukoverb. von VII* aus CH₃OH-W. lange Tafelchen, oft zu Rosetten vereinigt. — 2-*Äthoxymethyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol*, C₁₄H₁₉O₅N, Darst. aus dem entsprechenden 2-Brommethylpyrrol durch kurzes Erwärmen in der 10-fachen Menge

A. auf dem W.-Bad, Ausfällen mit W., aus Chlf.-Pae. prismat. Nadeln, F. 151°. Analog gewonnen *Methoxykörper*, F. 72°, *Äthoxy-* u. *Methoxykörper* aus 2-Brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol, F. 54° u. 73°. — *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-4'-propionsäuremethylesterpyromethen*, $C_{21}H_{30}O_4N_2$ (XI), aus CH_3OH -W. lange 6-seitige Tafelchen, F. 96—97°. — *2,4,7-Trimethyl-5-äthyl-1,8-dicarbäthoxy-3,6-dipropionsäuretripyrran*, $C_{31}H_{41}O_4N_3$ (XII), Darst. durch Kochen in Bzl. mit wenig 48%_{ig}. HBr, aus Eg. farblose, allmählich rosa werdende Stäbchen, wl. Chlf., Pae., Ä., zl. in h. Eg. u. A., F. 217°; bei der Verseifung wird die sich rasch zersetzende *Tetracarbonsäure* erhalten. — *2,4,7-Trimethyl-3,5,6-triäthyl-1,8-dicarbäthoxytripyrran*, $C_{29}H_{41}O_4N_3$ (XIII), zl. in Bzl., wl. in A., aus Eg. rechteckige Tafelchen, F. 195°. — *2-Brommethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-oxypyrrrol*, $C_8H_{12}O_3NBr$ (XVI), aus CH_3OH Zers. 169°; mit Bromüberschuß entsteht Verb. $C_{8(9)}H_{9(11)}O_3NBr_2$, aus Chlf.-Lg., F. 146°. — *3',4,5'-Trimethyl-5-oxo-3,4'-dicarbäthoxy-pyromethen*, $C_{18}H_{22}O_5N_2$ (XVII), aus Bzl. oder Chlf.- CH_3OH , F. 266°. — *3-Carbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-5-oxo-4'-äthylpyromethen*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$ (XVIII), aus Eg. Nadeln, F. 250°; mit verd. NaOH wird das entsprechende *3-Carboxypyromethen*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$ erhalten, aus Pyridin tiefrote Wetzsteine, F. 296° (Zers.). — *3-Carbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-5-oxypyromethen*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (XIX), aus Eg. oder viel Bzl. ziegelrote Nadeln, F. 264°. — *3-Carbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-5-oxo-4'-acetylpyromethen*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$ (XX), aus Eg. orangefarbige dünne Nadeln, F. 286°. — *3-Carbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-5-oxo-4'-propionsäurepyromethen*, $C_{18}H_{22}O_5N_2$ (XXI), aus Amylalkohol oder viel A. tiefcharlachrote Nadeln, F. 286°; beim Umkrystallisieren aus Eg. wird das *Acetylderiv.*, $C_{20}H_{24(26)}O_6N_2$ erhalten, dessen Analyse besser auf das *Methan* stimmt, F. 241°; mit 10%_{ig}. NaOH wird die XXI entsprechende *3-Carboxyverb.*, $C_{16}H_{18}O_5N_2$ erhalten, aus Pyridin tiefrote Nadeln, F. 294° (Zers.). — *2-Chlormethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-oxypyrrrol*, $C_8H_{12}O_3NCl$ (XXII), aus Bzl. farblose büschelförmige verwachsene Prismen, F. 186°. Das Pyrrrol kondensiert wie XVI mit Kryptopyrrrol u. Kryptopyrrrol-carbonsäure zu XVIII u. XXI u. gibt mit Anilin auf dem W.-Bad das *Deriv.*, $C_{15}H_{16}O_3N_2$, aus A. bräunlichgelbe, derbe Prismen mit grüviolettem Oberflächenglanz, F. 241°. — *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-oxypyrrrol*, $C_8H_{11}O_2N$ (XXIII), aus Bzl. farblose Stäbchen, F. 143°; EHRLICH'S Rk. beim Erwärmen schwach kirschrot. Aus den öligen Mutterlaugen Verb. $C_8H_{11}O_2N$, isomer zu obigem, aus Eg. flache Prismen u. kleine Rhomben, F. 196°. Ein weiteres Isomeres krystallisiert aus der mit NH_3 bei 0° gesätt. Lsg. des Diacetylmethylpropionsäureesters in absol. Ä., Ä., Xylol nach 2—3 Tagen Verb. $C_8H_{11}O_2N$, F. 173°, EHRLICH'S Rk. wie XXIII. *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-acetoxypyrrrol*, $C_{10}H_{13}O_3N$, Darst. aus XXIII mit Essigsäureanhydrid, aus h. Eg. farblose derbe Prismen, F. 202—203°. — *2-Trichlormethyl-3-acetyl-4-methyl-5-oxypyrrrol*, $C_8H_9O_2NCl_3$ (XXV), aus Bzl. prismat. Nadeln, F. 152°. Mit verd. NaOH entsteht Verb. $C_8H_7O_2NCl_2$, prismat. Nadeln aus A.-W., F. 141°. — *2-Trichlormethyl-3-chlor-4-methyl-5-acetoxypyrrrol*, $C_8H_7O_2NCl_4$ (XXVI), aus Bzl. farblose rautenförmige Blättchen, F. 151—152°. — *2-Trichlormethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-oxypyrrrol*, $C_8H_{10}O_3NCl_3$ (XXVII), aus Bzl. derbe Polyeder oder Platten, F. 117°; auch hier wird mit verd. NaOH 1 HCl abgespalten zu Verb. $C_9H_9O_3NCl_2$, aus A.-W. farblose Nadeln, F. 185°; mit Anilin entsteht das *Anilid*, $C_{21}H_{21}O_3N_3$, aus A. orangefarbene Nadelbüschel F. 227°, unverändert l. in 10%_{ig}. HCl. — *3-Carbäthoxy-4,3'-dimethyl-5-oxo-4'-propionsäureäthylesterpyromethen*, $C_{16}H_{24}O_5N_2$ (XXVIII), Kondensation in absol. A., aus Chlf.-Pae. orangefarbene Nadeln, F. 159°. Der *Methylester*, $C_{18}H_{22}O_5N_2$, wird analog erhalten, F. 198°. — *1,10-Dioxy-2,4,7,9-tetramethyl-3,8-dicarbäthoxy-5,6-dipropionsäuretetrapyrran-12,18-dien*, $C_{39}H_{48}O_{10}N_4$ (XXIX), aus Pyridin-A. zinnoberrote, vierseitige Kryställchen, F. 244°. *1,10-Dioxy-2,4,7,9-tetramethyl-3,8-dicarbäthoxy-5,6-dipropionsäure-15-phenyltetrapyrran-12,18-dien*, $C_{45}H_{52}O_{10}N_4$ (XXX), aus A. kurze Stäbchen, aus Chlf.-Pae. Rhomben, beide zinnoberrot, F. 184°. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 237—80. 20/5. 1931.) NEUMANN.

Otto Riesser, *Über die Bildung von Acetaldehyd bei der alkalischen Spaltung von Eiwweißkörpern.* (Unter Mitarbeit von **Anneliese Hansen** und **Raimund Nagel**) Fibrin, Ovalbumin oder Casein spalten beim Kochen mit NaOH CH_3CHO ab, der sich im Destillat mit den typ. Rkk. nachweisen u. mittels Dimedon als Aldomedon erhalten läßt. Beim Kochen mit HCl bilden die Proteine kein CH_3CHO . In alk. Lsg. erfolgt die Abspaltung allmählich. Ca. 60% gehen in der ersten Stunde über. Die Abspaltung ist bei Anwendung von 2 g Trockeneiweiß erst in 6 Stdn. beendet. Erfolgt die Dest. im N_2 -Strom, so erhöht sich die Ausbeute, bei Fibrin jedoch nur in unbedeutendem Maße. Auf Trockensubstanz berechnet ergaben sich in % für: *Mucin* 2,14—3,63, *Pepton* (WITTE) 2,55—3,07, *Fibrin* 1,77—2,44, *Ovalbumin* KAHLBAUM 1,5—1,7,

Vitellin 1,6—1,69, *Casein* 1,51—1,74, *Myosin* 1,54, *Edestin* 1,38—1,44, *Globulin* 1,14 bis 1,22, *Gelatine* 0,53—0,7, *Casein-Pepton* 0,35—0,523, *Elastin* 0,36—0,528, *Chondrin* 0,524, *Keratin* 0,096. Frisches u. mit A. u. Ä. extrahiertes Fibrin liefern die gleichen Ausbeuten. Diese ändern sich auch nicht, wenn die Konz. der NaOH zwischen 0,5 u. 10% variiert wird. Erst unterhalb 0,5% wird die Ausbeute merklich geringer. Der Abspaltung von CH₃CHO liegt kein oxydativer Vorgang zugrunde. Sie erhöht sich nicht beim Durchleiten von O₂. Die Vorstufe des CH₃CHO kann nicht in einer Kohlehydratgruppe liegen, da auch kohlehydratfreie Proteine — Casein, Ovalbumin — CH₃CHO abspalten. Auch reines *Clupeiinsulfat* lieferte 0,29—0,44%. Beim Destillieren alkal. Lsgg. von Hexaglycin, Cystin, Glykokoll, Alanin, Serin, Leucin, Histidin, Tryptophan, Tyrosin, Phenylalanin wurde dagegen keine Abspaltung von CH₃CHO beobachtet. Auch nach völliger hydrolyt. oder fermentativer Aufspaltung von Eiweiß ließen sich nur Spuren von CH₃CHO nachweisen. Bei unvollständiger Spaltung bleibt dagegen noch ein Teil des Acetaldehydbildungsvermögens erhalten. Die Bldg. von CH₃CHO aus Proteinen scheint daher an die Konst. des Eiweißes gebunden. Da Eiweißlsgg. selbst mit 0,5% ig. NaHCO₃ bei 40° in 48 Stdn. merkliche Mengen von CH₃CHO abspalten, kann die Bldg. von CH₃CHO auch biol. in Betracht kommen. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 201—12. 30/4. 1931. Breslau, Inst. f. Pharmakol. u. exp. Therapie d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

A. C. Chibnall, *Biochemie*. Übersicht über 1930. (Annual Reports Progress Chem. 27. 229—82. 1931.) BEHRLE.

Mario Ponzio, *Über die antagonistische Wirkung der ultravioletten und ultraroten Strahlungen*. Aus der Literatur werden einige Fälle antagonist. Wrkg. von ultraviolettem u. ultrarotem Licht zusammengestellt; es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die antagonist. Wrkg. der Strahlen mit den Schwankungen, die bei biolog. Rkk. mit Phasen auftreten, in Zusammenhang gebracht werden können. Diese Phasen können auf verschiedene Weise von den Lichtquanten angeregt werden, was einen verschiedenen Ablauf des biochem. Prozesses bedingt. (Strahlentherapie 39. 490—92. 31/1. 1931. Turin, Istituto Radiologico Mauriziano.) LORENZ.

L. L. Wassiliew, G. M. Frank und E. E. Goldenberg, *Versuche über die mitogenetische Strahlung des Nerven*. Der Nervus olfaktorius des Hechtes gibt als Strahlenquelle auf Hefekulturen einen geringen Ausschlag im Sinne der mitogenetischen Strahlen von GURWITSCH. (Biolog. Ztrbl. 51. 225—231. 1931. Leningrad, Staatl. Inst. f. Gehirnforsch.) KREBS.

U. Ebbecke, *Über elektrotonische Ströme an Kolloidummembranen*. Eine langgestreckte Kolloidumröhre wurde innen mit n/10-HCl gefüllt, außen mit n/10-NaCl getränkter Gaze umwickelt. Bei elektr. Durchströmung ergaben sich elektroton. Ströme, die sich analog denen an Haut u. Nerven verhalten: anelektroton. Anstieg, katelektroton. Absinken, anod. Widerstandserhöhung, kathod. Widerstandsherabsetzung, ähnliches Verh. des elektroton. Quotienten (Verhältnis der Stromstärke in der Richtung NaCl—HCl u. umgekehrt). (Ztschr. Biol. 91. 247—51. 28/3. 1931. Bonn, Univ.) WAJZER.

Bürgers und W. Bachmann, *Fernwirkung von Hefekulturen auf verschiedene Mikroorganismen*. Durch Bäckerhefereinkulturen wurde mittels „Fernwrkg.“ das Wachstum von Influenzabazillen, Pneumokokken u. Staphylokokken gehemmt. Der Effekt scheint durch gasförmige Prodd. erzeugt zu werden. (Klin. Wehschr. 10. 773—75. 25/4. 1931. Königsberg, Hygien. Inst. d. Univ.) KREBS.

E₁. Enzymchemie.

Fritz Eichholtz, *Über Schwermetallkatalysen in der lebenden Substanz*. Übersichtsreferat. (Klin. Wehschr. 10. 721—23. 18/4. 1931.) KREBS.

F. Caujolle und J. Molinier, *Wirkung des Tetramethylammoniumhydroxydes, des Cholins und der Chlorhydrate dieser Basen auf die Aktivität amylolytischer Fermente*. Tetramethylammoniumhydroxyd u. Cholin hemmen die amylolyt. Wrkg. des Speichels, des Pankreas u. besonders stark die amylolyt. Wrkg. wss. Malzextraktes. Im Gegensatz dazu aktivieren die Chlorhydrate der beiden Verbb. die amylolyt. Wrkg. des Speichels u. besonders merklich die des Pankreas, während sie auf die entsprechende Wrkg. wss. Malzextraktes einflußlos sind. (Compt. rend. Soc. Biol. 104. 294—95. 23/5. 1930.) MAHN.

G. Mezzadrola und E. Varetton, *Wirkung von elektromagnetischen Wellen von kurzer Wellenlänge auf die enzymatischen Kennzeichen von Samen*. In Fortsetzung

früherer Unterss. (C. 1931. I. 3476) wird die Einw. von elektromagnet. Wellen von $\lambda = 2-3$ m auf Katalase von Gerste, Bohne u. Mais sowie auf Amylase der Gerste untersucht. — Katalase wird bei 30 Min. langer Behandlung mit den ultrakurzen Wellen in den genannten Samen erhöht gefunden; dasselbe findet während des Keimens (bis zum 5. Tage untersucht) statt, wenn tägliche Behandlung von 30 Min. erfolgt. — Amylasegeh. von Braugerste erreicht beim Keimen das Maximum bereits am 5. Tage statt am 6. Tage, wenn vor dem Weichen eine 30 Min. lange Behandlung der trockenen Gerste stattfindet. Wird die keimende Gerste täglich 30 Min. behandelt, so tritt das Maximum an Maltose bereits am 4. Tage auf; der erhaltene Amylasegeh. ist nur 15% höher als das ohne Bestrahlung erzielbare Maximum. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 837—42. März 1931.) HESSE.

A. I. Virtanen, *Der Katalasegehalt der aeroben und anaeroben Bakterien*. Vf. findet keinen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Katalasegeh. u. dem oxydativen Stoffwechsel der Bakterien. Er weist darauf hin, daß viele stark aerobe Bakterien, wie Azotobacter suboxydans, B. fluorescens liquefaciens, B. pyocyaneum u. aerobe Cellulosebakterien sehr arm an Katalase sind u. jedenfalls viel weniger Katalase enthalten als z. B. die anaeroben Propionsäurebakterien, die die katalasereichsten aller vom Vf. untersuchten Bakterien sind. Die streng aeroben Cellulosebakterien, deren Stoffwechsel typ. oxydativ ist, sind nur äußerst schwach katalasehaltig. Auch bilden fakultativ anaerobe Bakterien unter streng anaeroben Bedingungen gleichviel oder sogar mehr Katalase als unter aeroben Bedingungen. (Acta Chemica Fennica. B. 6. 14. 1931. Helsinki, VALIES Lab. Sep.) LINSER.

P. A. Levene und J. H. Helberger, *Krystallinisches Pepsin von Northrop*. Das von NORTHPROP dargestellte krystalline Pepsin zeichnet sich durch besonders niedrigen Geh. an bas. Substanzen aus: In doppelt umkrystallisiertem Material waren 4,65% des N bas. gebunden, nach fünffachem Umkrystallisieren 3,3%. Die Differenz wird auf Beimischung eines fremden Eiweißkörpers zurückgeführt. (Science 73. 494. 8/5. 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) WAJZER.

A. Küntzel und O. Dietsche, *Einwirkung von Pankreatin auf Kollagen in Abwesenheit von Neutralsalzen und Puffergemischen*. I. (Vgl. C. 1931. I. 2633.) (Collegium 1931. 136—46. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. Gerbereichemie.) WADEHN.

A. Küntzel und O. Dietsche, *Einwirkung von Pankreatin auf Kollagen in Abwesenheit von Neutralsalzen und Puffergemischen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) (Collegium 1931. 146—50. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. Gerbereichemie.) WADEHN.

A. Küntzel und O. Dietsche, *Einwirkung von Pankreatin auf Kollagen in Gegenwart von Kalk und Ammonsulfat*. (Vgl. vorst. Ref.) Gesätt. Kalkwasser bringt bei Tagestemp. u. bei starkem Schütteln etwa 0,5% Kollagen in Lsg., 0,2-n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., bei welcher Konz. das Maximum an Quellung stattfindet, bringt bei 37—40° je nach der Dicke der verwendeten Kollagenstücke 0,69—1,18% Eiweiß des Kollagens in Lsg. — Pankreatinlsg. (0,5%) wurde auf Kollagen in Ggw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wechselnder Konz. einwirken gelassen. Der Kalk wirkte stets hemmend, teilweise beruht dies auf seiner ausflockenden Wrkg.; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wirkte aktivierend, am stärksten etwa in 0,2-n. Lsg. Die Aktivierung beruht im wesentlichen auf einer Quellung des Kollagens, die daher erst bei längerer Einwirkungsdauer am stärksten zur Geltung kommt. — Bei gleichzeitiger Ggw. von Kalk u. Ammonsulfat in der Beize kommt das Ferment um so besser zur Geltung, je mehr Kalk in der BlöÙe neutralisiert oder entfernt worden ist; deshalb ist es vorteilhaft, vor Zugabe des trypt. wirksamen Bestandteils den Kalk zu fällen. — Die pH-Zahl hatte zwischen den Werten 6—10 keine besondere Bedeutung für den Kollagenabbau. (Collegium 1931. 155—62. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. Gerbereichemie.) WADEHN.

E₂. Pflanzenchemie.

John C. Krantz jr. und C. Jelleff Carr, *Eine physikalisch-chemische Untersuchung des Kohlehydrats aus der Wurzel von Arctium Lappa*. Die lufttrockene Wurzel von Arctium Lappa enthält 50—70% eines Kohlehydrats, das als Inulin angesprochen wird, aus dem durch Hydrolyse Lävulose entsteht. Das Kohlehydrat scheidet sich aus einem wss. Auszug nach Entfernung der Harze als Pb-Salze nach mehrfölgigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. als schwach gelbes Pulver ab. Durch mehrfölgiges Umfällen aus W. mit A. wird ein rein weißes Pulver erhalten, das in k. W. wl., in 1-n. NaOH ll. ist. Drehvermögen in wss. u. alkal. Lsg. bei 28° $[\alpha]_D = -34,7^\circ$. — Die Geschwindigkeit der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Temp. u. Konz. der HCl wird

untersucht. Das Mol.-Gew. in wss. Lsg. wird zu 1550 bestimmt. Die Pufferkapazität ist gering. (Journ. physical Chem. 35. 756—63. März 1931.) LORENZ.

W. H. Pearsall und Alice Wright, *Das Verhältnis zwischen löslichen und unlöslichen N-Stoffen in frischen und getrockneten Pflanzengeweiben*. Best. von Eiweiß-N u. eiweißfreien N-Stoffen in Blättern, die nach der Methode von LINK u. TOTTINGHAM getrocknet wurden. Geringe Zunahme (1,5—2,0% vom Gesamt-N) der eiweißfreien N-Stoffe, die durch Extraktion mit 60%ig. Alkohol isoliert werden. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 27—31. Dez. 1929. University of Leeds.) SCHULTZE.

M. Bridel und R. Lavielle, *Über das zuckerhaltige Prinzip der Blätter von Ka-hé-é (Stevia Rebaudiana Bertoni)*. Die Blätter dieser kleinen, in Paraguay heim. Pflanze (Compositae) schmecken stark süß. Das zuckerhaltige Prinzip ist von DIETERICH Eupatorin, von BERTONI Stevin genannt worden. Vff. übernehmen letztere Bezeichnung, ändern sie aber in *Steviosid* (I) um. — Die Blätter wurden mit sd. 70-grädigem A. ausgezogen, A. abdest., Rückstand in W. aufgenommen, mit Bleiessig gefällt, nach Entfernung des Pb verdampft, Prod. in CH₃OH gel., mit absol. A. Salze usw. gefällt, Filtrat verdampft, Prod. mehrmals aus CH₃OH + A. umgefällt, aus CH₃OH, dann absol. A. umkristallisiert. Ausbeute ca. 60 g aus 1 kg trockener Blätter. — I bildet ein aus mkr. Prismen bestehendes, farb- u. geruchloses Pulver, in sehr kleiner Menge von äußerst süßem Geschmack (ca. 300-mal süßer als Rohrzucker), der bei größerer Menge schnell einem bitteren Geschmack weicht. F. 238—239° (bloc), an der Luft haltbar, jedoch je nach deren Feuchtigkeit mit verschiedenem W.-Geh.: 5,8—8,5%, wasserfreies I (bei 150° im Vakuum) zeigt $[\alpha]_D = -31,81^\circ$. Die wss. Lsg. schäumt beim Schütteln sehr stark. Die 0,5%ig. Lsg. scheidet in einigen Stdn. verfilzte Nadeln eines Hydrats mit 10,43% W. ab, F. 228—229°, $[\alpha]_D = -28,77^\circ$ (—32,11° wasserfrei). I wird durch Emulsin, Rhamnodiastase, Bierhefe oder Aspergillus niger nicht hydrolysiert, dagegen völlig durch 5%ig. H₂SO₄ (W.-Bad, 3 Stdn.). Das auskristallisierende Äglykon, 40,38% auf wasserfreies I, wird *Steviol* genannt u. kristallisiert aus 55-grädigem A. wasserfrei. Der Zucker, 67,08% auf wasserfreies I, besteht ausschließlich aus α -Glykose. I muß 2 Moll. Glykose auf 1 Mol. Steviol enthalten. Die Hydrolysenfl. weist nur noch den schwach süßen Geschmack der Glykose auf. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1123—25. 4/5. 1931.) LINDENBAUM.

Harald Kylin, *Über das Vorkommen von Äpfelsäure bei einer Braunalge*. Die Braunalge *Desmarestia viridis* bildet beim Absterben beträchtliche Mengen freier Säure, welche durch Veränderung des Fucoxanthins die ursprünglich braungelbe Farbe in Blaugrün verwandelt. Die Säure erwies sich als *Äpfelsäure*. Ihre Menge beträgt 3,96%, auf das Trockengewicht der Alge berechnet, bei der Annahme, daß die gesamte Acidität des wss. Auszuges durch sie bedingt wird. Neben Äpfelsäure findet sich vielleicht eine geringe Menge Bernsteinsäure, außerdem geringe Mengen Ca(O₂C)₂, Fe, Nitrate, Phosphate, Jodide u. einfache Zucker. Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure ließen sich nicht feststellen. Die wss. Extrakte von *D. aculeata* sind nicht sauer, enthalten aber äpfelsaure Salze, diejenigen von *D. ligulata* reagieren sauer u. verfärben sich wie bei *D. viridis*. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 7—11. 11/5. 1931. Lund, Botan. Labor. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Kinzo Kafuku und Nobutoshi Ichikawa, *Untersuchungen über die flüchtigen Bestandteile des Blattes von Chamaecyparis formosensis, Matsum.* Dieser Baum ist eine auf Formosa heim. Conifere, „Benihi“ genannt, u. einer der wichtigsten Nutzhölzbäume der Insel. Seine Blätter besitzen einen eigentümlichen, angenehmen Geruch. Durch Dampfdest. derselben wurde 0,16% eines ebenso riechenden, rötlichen, beweglichen Öles erhalten, welches sich an der Luft zu einer viscosen, rötlichbraunen M. verdickte. Ein 1 Woche altes Öl zeigte $D_{24}^{24} 0,8645$; $n_D^{24} = 1,4724$; $\alpha_D^{24} = -24,67^\circ$; SZ. 1,06; EZ. 5,78, nach Acetylierung 26,35. 2800 g lieferten, mit 3%ig. Lauge geschüttelt, 2,1 g saure u. 1,2 g phenol. Prodd. Aus ersteren wurde eine Säure von Kp. 135 bis 136°; $D_{24}^{24} 0,9507$; $n_D^{24} = 1,4800$; SZ. 330,2; Bromzahl 935 isoliert, wahrscheinlich *Citronensäure*, C₁₀H₁₆O₂, worauf auch das Ag-Salz stimmte. Aus den phenol. Anteilen wurden durch Fraktionieren Krystalle von F. 57—62° isoliert, wahrscheinlich *Homobrenzcatechin*. — Der neutrale Teil des Öles war jetzt goldgelb u. zeigte $D_{24}^{24} 0,8654$; $n_D^{24} = 1,4717$; $\alpha_D^{24} = -28^\circ$; $\eta_{24} = 1,0$; EZ. 5,75, nach Acetylierung 26,44. Er wurde unter 3 mm in zahlreiche Fraktionen zwischen 31 u. 140° zerlegt (Tabelle u. Diagramm im Original). Den Hauptanteil (ca. 85%) bildeten Terpene, u. zwar vorwiegend ein *l*- α -Pinen von Kp. 156—157°; $D_{31}^{31} 0,8483$; $n_D^{31} = 1,4608$; $\alpha_D^{31} = -40,78^\circ$; $[\alpha]_D = -48,07^\circ$. Daneben wurden *l*-Camphen, Dipenten, α - u. γ -Terpinen u. Cineol festgestellt,

ferner ein krystallin. Keton von F. 139—140° (aus 70%_{ig}. A.), welches Vff. *Benihion* nennen. Die Terpenalkoholfraktion enthielt hauptsächlich *Borneol* u. seine Ester, u. in der Sesquiterpenfraktion wurden *Cadinen* u. *Humulen* nachgewiesen. Die höchstd. Fraktion schien aus einem tert. dicycl. Sesquiterpenalkohol, wahrscheinlich *Cadinol*, zu bestehen. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 94—102. April 1931. Taihoku [Formosa], Governm. Res. Inst.)

LINDENBAUM.

Hans Molisch, *Ein neues Vorkommen von Cumarin*. Aus trockenen Blättern der *Moraceae ficus radicans* kann durch Sublimation Cumarin isoliert werden. In *ficus elastica*, *ficus religiosa* u. *ficus stipulata* kommt Cumarin nicht vor. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 49. 138—40. 23/4. 1931.)

BERGMANN.

Harald Kylin, *Einige Bemerkungen über Phykoerythrin und Phykocyan*. Durch Spektroskop. Unters. von Extrakten — erhalten durch Ausziehen der Algen unter Totluol mit W., Füllen mit (NH₄)₂SO₄ u. Lsg. des Nd. — läßt sich die Anwesenheit von *Phykoerythrin* neben *Phykocyan* feststellen. Ist nur *Phykoerythrin* vorhanden, so beobachtet man 3 Absorptionsbanden in Grün u. Blau. Die Anwesenheit von *Phykocyan* gibt sich durch ein Absorptionsband im Orange, zwischen den Linien C u. D, zu erkennen. Unter den untersuchten Florideen enthielten folgende beide Farbstoffe: *Callithamnion tetricum*, *Ceramium flabelligerum*, *Cystoclonium purpurascens*, *Gigartina mamillosa*, *Rhodymenia palmata*. Nur *Phykoerythrin* fand sich bei: *Callophyllis laciniata*, *Ceramium ciliatum*, *Dasya arbuscula*, *Dilsea edulis*, *Griffithsia setacea*, *Heterosiphonia coccinea*, *Lomentaria articulata*, *Plocamium coccineum*. Die Florideen, die erst in einer größeren Tiefe als 3—5 m auftreten, haben nur *Phykoerythrin* u. sind lebhaft rot gefärbt. Die in geringen Tiefen lebenden sind braunrot, purpurrot, rotviolett bis violett, je nach der Menge des *Phykocyan*s. Die *Phykoerythrin*lsgg. aus den *Rhodomelaceen* zeigen fast keine Fluorescenz (vgl. KYLIN, C. 1912. I. 1627). Auch das *Phykoerythrin* aus *Polysiphonia urceolata* fluoresciert nur schwach orange bis orangeroth, typ. *Phykoerythrin* orangegelb. Das 3. Absorptionsband ist bei *Polysiphonia* am stärksten — Maxima bei $\lambda = 568, 538, 497 \mu\mu$, Minima bei $\lambda = 553$ u. $513 \mu\mu$ — beim typ. *Phykoerythrin* am schwächsten; Maxima bei $\lambda = 569—565, 541—537, 498$ bis $492 \mu\mu$, Minima bei $\lambda = 557—553$ u. $516—510 \mu\mu$. Bei einer *Cyanophyceae* — *Dermodarpha violacea* — wurde ein *Phykoerythrin* mit nur einem Absorptionsband, Maximum zwischen D u. E bei $546 \mu\mu$ gefunden, was mit den Angaben von BORESCH, (C. 1921. III. 957) übereinstimmt. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 1—6. 11/5. 1931. Lund, Botan. Labor. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Ch. Dhéré und M. Fontaine, *Über die Fluorescenzspektren der Phykokromoproteide in Lösung und in einer lebenden Alge*. Das *Phykocyanin* aus *Aphanizomenon flos aquae* besitzt ein starkes Absorptionsband (Schwerpunkt 625) u. ein Fluorescenzband zwischen 686—626. Das *Phykoerythrin* aus *Ceramium rubrum* besitzt eine erste Absorptionsbande mit dem Schwerpunkt bei 568 u. eine Fluorescenzbande 639—651, Schwerpunkt 600. Die beiden Spektren der lebenden *Rhodymenia palmata* sind kompliziert, ebenso die des in Lsg. befindlichen Farbstoffs von *Rhodymenia*. Die lebende Alge zeigt 3 Fluorescenzbanden: eine bei 677, die offenbar vom Chlorophyll herrührt (das beweist ein Vergleich mit der Chlorophyceae *Ulva lactuca*), eine zweite, sehr starke zwischen 658 u. 632, die dem *Phykocyanin* zukommt u. in dem Farbstoffextrakt fehlt, eine dritte zwischen 603 u. 567 (Schwerpunkt 585), der im Extrakt eine solche mit dem Schwerpunkt 581 entspricht. Wählt man als Grenzen der Bande aber 662 u. 558, so liegt der Schwerpunkt bei 610, was für ein mit *Phykocyanin* vermengtes *Phykoerythrin* spricht. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1131—33. 4/5. 1931.)

BERGMANN.

L. Zechmeister und P. Tuzson, *Über das Carotinoid des Spindelbaumes (Evonymus europaeus)*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1930. II. 2264.) Es wird nachgewiesen, daß das in den Samenhüllen des Spindelbaumes vorkommende *Zeaxanthin* zu mindestens 75%_{ig} frei vorliegt u. ohne chem. Veränderung isoliert werden kann, während *Zeaxanthin* sonst als *Dipalmitat* in der Natur (*Judenkirsche*, *Bocksornbeere*) auftritt. Das letzte Viertel des in der Mutterlauge verbleibenden, stark lipid-verunreinigten Farbstoffgehaltes liegt eventuell gebunden vor, da auch bei der Entmischung zwischen PÄe. u. 85%_{ig}. Methylalkohol nichts gewonnen werden konnte. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 199—200. 20/4. 1931. Pécs, Ungarn, Univ.)

BERGMANN.

Paul Guérin, *Blausäure bei den Leguminosen*. Nach Literaturzusammenstellung über die *Blausäureglucoside* der Leguminosen (*Lotusin*, *Phaseolunatin*, *Vicianin*) u. die sie spaltenden Fermente wird über die Verteilung in den Species u. Organen bei folgenden Arten berichtet: *Vicia*, *Lotus*, *Tetragonobolus*, *Dorycnium*, *Bonjeania*,

Phaseolus, Trifolium, Ornithopus, Indigofera, Dolichos. Aus den Glucosiden abgespaltene Blausäure, an der die Glucoside bestimmt wurden, findet sich bei Vicia im Samen bei Lotus erst bei der Keimung im Kotyledon, in den Blattstielen, der Wurzel u. in den Blüten, wo sie bald wieder verschwindet. Bei Phaseolus findet sie sich in den Samen, Blattstielen u. Wurzeln. Mengenangaben liegen vor. (Bull. Soc. Chim. biol. 12. 1338—54. Dez. 1930. Institut National Agronomique.) LINSER.

J. Giral, *Die Mucigene*. (Rev. gén. Colloides 8. 9—22. 1930. Madrid, Inst. de Oceanografía. — C. 1930. I. 1807.) KRÜGER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. I. Virtanen, *Die Bildung der Aminosäuren in Pflanzen*. I. Vf. findet das von ihm u. J. TARNANEN (Naturwiss. 19. 397) aus Bact. fluorescenz liquefaciens isolierte Ferment, das sowohl aus Fumarsäure u. NH₃ l-Asparaginsäure als auch umgekehrt aus l-Asparaginsäure NH₃ u. Fumarsäure zu bilden vermag, auch in höheren Pflanzen, u. zwar in Erbsenkeimlingen u. in jungem Gras. Die Bldg. von Asparaginsäure aus Zucker verläuft wie folgt: Die aus dem Zucker gebildete Bernsteinsäure wird sowohl durch tier. als auch pflanzliches Material in Fumarsäure verwandelt, die einerseits mit NH₃ Asparaginsäure bildet oder aber durch Fumarase in Äpfelsäure übergeführt wird. Diese wieder wird weiter zur Oxalessigsäure oxydiert. Die Bldg. der Glutaminsäure wird so erklärt, daß die durch Kondensation von Oxalessigsäure u. Acetaldehyd oder Essigsäure entstandene Citronensäure durch Wasserabspaltung in Aconitsäure übergeht, die nun ihrerseits durch dasselbe Enzym, das bei der Rk. Fumarsäure + NH₃ = Asparaginsäure tätig ist, NH₃ aufnimmt, worauf durch Carboxylabspaltung Glutaminsäure entsteht. Vf. betont, daß alle diese Stufen, ausgenommen die Carboxylabspaltung, enzymat. wohl begründet sind. Er glaubt mit allem Vorbehalt annehmen zu können, daß andere Aminosäuren (Glykokoll, Alanin etc.) aus Asparaginsäure resp. aus Glutaminsäure entstehen, welche die Grundkörper der Eiweißsynthese wären. Demnach wären die Pflanzensäuren (Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Citronensäure) die zur Synthese von Asparagin- bzw. Glutaminsäure gebrauchten Zwischenprodukte aus dem Zuckerabbau. Wenn bei späterem Entwicklungsstadium der Pflanzen die Eiweißsynthese geschwächt wird, kommen diese Säuren in größeren Mengen vor. Die Bernsteinsäure nimmt dadurch eine zentrale Stellung als Abbauprodukt der Kohlenhydrate u. Baustoff der Aminosäuren ein. (Acta Chemica Fennica. B. 6. 13. 1931. Helsinki, Biochem. Inst. der Stiftung für chem. Forsch. Sep.) LINSER.

Jean Politis, *Über die Untersuchung von Flavonverbindungen in Wurzeln*. In einigen Wurzelextrakten erzeugen nach Vf. Zugabe einer Lsg. von K₂CO₃ eine Gelbfärbung u. FeCl₃ eine grüne oder schwarzblaue Fällung. Aus diesen Rkk. schließt er auf das Vorhandensein von Flavonverb. in den untersuchten Wurzeln. (Praktika 4. 19—24. 1929.) FRIESE.

Jean Ch. Politis, *Über die Bildung von Anthocyanin in von der Pflanze vor der Reife abgelösten Früchten und die Beziehung zwischen dieser Bildung und der Tätigkeit der Chloroplasten*. In allen vom Vf. untersuchten Fällen zeigt die Plasmolyse, die Färbung des Protoplasmas u. die Entartung der Kerne, daß nach dem Abtrennen der Früchte von der Mutterpflanze die Epicarpzellen absterben, u. daß dann erst die Bldg. des Anthocyaninpigments Platz greift. — In den noch grünen Früchten ist während der Chlorophyllassimilation, wobei wahrscheinlich Oxydationsprozesse vorherrschen, die Bldg. von Anthocyanin gehemmt infolge eines Prozesses, bei dem zunächst Anthocyanidine gebildet werden durch Red. der entsprechenden Oxyflavone. Flavonverb. bilden sich nach dem Abtrennen der Früchte von der Mutterpflanze vor ihrer Reife in Anthocyanine um, unter dem Einfluß von Reduktionsvorgängen, welche dann prävalierend erscheinen. (Praktika 3. 440—41. 1928.) FRIESE.

V. Grafe, *Zur Chemie und Physiologie der Pflanzenphosphatide*. VI. *Über die Hitzestabilität der Phosphatide der Feige*. (VII. vgl. C. 1929. I. 2999.) Das Phosphatid der Feige zeigt ein N: P-Verhältnis von 1: 2, außerdem enthält es je 2 Moll. Palmitin- u. Ölsäure. Gegen kurze, schnelle Erhitzung ist es weniger labil als bisher angenommen. Das Molekulargerüst bleibt dabei erhalten, Veränderungen treten nur an den gebundenen Fettsäuren ein. Bei der Phosphatiddialyse treten Eiweißstoffe nicht aus, woraus Vf. auf einen verhältnismäßig einfachen Komplex schließt. (Beitr. Biol. Pflanzen 16. 129—39. 1928. Wien. Sep.) GRIMME.

Adalbert Blochwitz, *Die Farbstoffe der Schimmelpilze*. Vf. berichtet über das Vork. von Farbstoffen in Schimmelpilzen. Die Farbstoffe sind meist mit dem pH ver-

änderlich u. können so z. B. zur Identifizierung des im Mycel herrschenden pH benutzt werden. Bis auf den gelben Farbstoff von *Aspergillus sulfureus* sind Konidienfarbstoffe nur in KOH l. — Die Farbstoffe können auch zur Identifizierung der Arten herangezogen werden; so wurde das sog. *Penicillium Ehrlichii* Klebahn als verkümmertes *Citromyces luteus* erkannt, dessen gelbes, mitunter rotes Mycel mit KOH blutrot wird; der Farbstoff ist gelb löslich in A. u. Ä., swl. in W. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 49. 131 bis 137. 23/4. 1931. Berlin-Reinickendorf Ost).

BERGMANN.

S. Kostytschew und **G. Medwedew**, *Die Temperaturkonstante und der Temperaturkoeffizient der Gärung des Preßsaftes und des Macerationssaftes. Über Alkoholgärung*. XXI. Mitt. (XX. vgl. C. 1930. I. 3450.) Der Umstand, daß sich die biol. Vorgänge in lebenden Zellen bei niedriger Temp. durch einen abnorm hohen Temperaturkoeffizienten (Q_{10}) von einfachen chem. oder Fermentrkk. unterscheiden, eröffnet die Möglichkeit, diese Vorgänge voneinander zu unterscheiden. Vergleichende Gärungsverss. zeigten, daß für Preß- u. Macerationssaft aus Hefe keine Temperaturkonstante existiert. Der Wert von $A =$ Aktivierungswärme u. Q_{10} ist auffallend hoch im Intervall $1-12^{\circ}$ u. besonders $5-12^{\circ}$. Zymase wird deshalb nicht als einfaches Ferment oder als Fermentgemisch angesehen. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 213—18. 20/5. 1931. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften.)

GUGGENHEIM.

E₅. Tierphysiologie.

Edward A. Doisy, **Sidney A. Thayer**, **Louis Levin** und **Jack M. Curtis**, *Ein neuer dreiwertiger Alkohol aus dem Harn schwangerer Frauen*. Vf. konnte aus dem Harn schwangerer Frauen einen dreiwertigen Alkohol isolieren. Er bildet weiße Kristalle, F. 273° (unkorr.), Mol.-Gew. 292,8. Enthält 1 Doppelbindung $[\alpha]_D^{25} = +68,3-72,8^{\circ}$ (in Äthanol). Das krystallisierende Triacetat schm. bei 126° . Bei subcutaner Injektion bewirkt es bei infantilen weiblichen Mäusen oder Ratten Öffnung der Vagina, bei erwachsenen kastrierten Weibchen den ALLEN-DOISY-Test am 4. oder 5. Tage nach Beginn der Behandlung. Der Östrus hält mehrere Tage an. Der neue Stoff ist vom Pregnandiol u. vom krystallisierten Follikelhormon sicher verschieden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 88—89. Okt. 1930. St. Louis, Biolog. Abt., Univ.)

GEHRKE.

S. W. Britton und **Herbert Silvette**, *Das Nebennierenrindenhormon*. (Vgl. C. 1931. I. 2892.) Verss. an epinephrektomierten Katzen mit dem nach der Methode von SWINGLE u. PFIFFNER hergestellten Nebennierenrindensextrakt ergaben selbst bei in der Krampfgrenze befindlichen Vers.-Tieren nach Einspritzung des Hormons eine Wiederbelebung u. Eintreten des n. Status in kürzester Zeit. Bei Nachlassen der Wrkg. des Hormons u. erneuter Einspritzung desselben erfolgt eine erneute Wiederbelebung. Kontrollverss. mit Adrenalin u. Glucose ergaben eine nur sehr kurz andauernde Belegung der epinephrektomierten Katzen. (Science 73. 322—23. 29/3. 1931. Virginia, Univ., Physiolog. Lab.)

KLEVER.

Ettore Liverani, *Vergleichende Untersuchung über die milzkontrahierende Kraft des Adrenalin und des Ephedrin*. Das Adrenalin ist in Fällen von Splenomegalie dem Ephedrin hinsichtlich der Beeinflussung der Kontraktibilität der Milz überlegen. (Arch. Pharmacol. sperim. 52. 101—12. 1/6. 1931. Faenza, Zivil-Hospital.)

GEHRKE.

Alexander Lindberg, *Über die diuresefördernde Wirkung von Nierenextrakten*. Verss. an Hunden mit Harnleiterfisteln. Wss.-alkoh. Extrakte aus der Niere haben bei intravenöser Injektion eine harntreibende Wrkg. u. zwar sowohl bei spontaner Harnabsonderung als auch bei Verss., in denen den Tieren W. verabfolgt worden war. Der Extrakt aus der Rindenschicht war wirksamer als der aus der Medullarschicht. Extrakte aus endokrinen Drüsen u. aus der Leber hatten diese diuret. Wrkg. nicht. Die harntreibende Wrkg. der Nierenextrakte erscheint daher spezifisch. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 159. 285—99. 23/2. 1931. Charkow, Physiol. Lab. Ukrain. Organotherapie. Inst.)

WADEHN.

Snapper und **H. J. Boevé**, *Skelettkrankheiten und Nebenschilddrüsenadenom*. Bericht über 3 Fälle von Ostitis fibrosa cystica, von denen der eine durch Extirpation des Nebenschilddrüsenadenoms allein eine überraschende Heilung erfuhr, die beiden anderen erst durch *Vigantol* unter Mitwrkg. von Höhensonne u. Ca-lacticum-Gaben geheilt wurden. (Dtsch. Arch. klin. Med. 170. 371—86. 18/4. 1931. Amsterdam u. Rotterdam.)

WADEHN.

Thomas B. Parks und **Charles E. Braun**, *Berichtigung bezüglich der hypoglykämischen Wirkung des p-Aminophenylguanidinhydrojodids*. (Vgl. C. 1931. I. 600.) Weitere Verss. mit dem Hydrojodid, Sulfat u. Hydrochlorid des p-Aminophenylguanidins

haben ergeben, daß dieses Guanidinderiv. nicht physiolog. wirksam ist, in Übereinstimmung mit der Hypothese von BISCHOFF u. Mitarbeitern (C. 1929. I. 2549), nach welcher der arom. Kern keine Hypoglykämie hervorbringt. 2 Präparate des Hydrojodids, 3 des Sulfats u. 1 des Hydrochlorids erzeugten weder Hyper- noch Hypoglykämie. Dagegen zeigten 2 andere, schwach bräunliche Präparate des Hydrojodids ausgesprochen hypoglykäm. Eigg. Die Ursache dieser Abweichung konnte nicht ermittelt werden. (Journ. biol. Chemistry 91. 629—32. Mai 1931. Burlington, Univ. of Vermont.) LB.

Wilh. Stepp, *Die Bedeutung der Vegetabilien für die Ernährung*. Übersichtsreferat. (Med. Welt 5. 839—42. 13/6. 1931. Breslau, Univ.) FRANK.

Stanislaw Kazimierz Kon, *Über die Selbstauswahl von Futterbestandteilen durch die Ratte*. Die Vers.-Anordnung war so, daß nicht verschiedenartige, aber vollständige Futtergemische zur Wahl gestellt wurden, sondern so, daß den Tieren gesondert ein Kohlehydrat, ein Protein (Caseinogen) u. ein Salzgemisch geboten wurde (Fett durch Caseinogen u. Lebertran). Ein vollständiges Vitamingemisch wurde gesondert per os gegeben. Kontrolltiere erhielten das Ganze als Gemisch mit 20% Protein. Die Vers.-Tiere verzehrten nach freier Wahl nur ungefähr 6,5% im Mittel an Protein gegenüber der Gesamtmenge an verzehrten festen Stoffen. Zwei Vers.-Tiere starben während der Verss. u. zeigten eine beträchtlich geringere Gewichtszunahme. Schlüsse auf einen aus den Verss. sich ergebenden optimalen Proteinbedarf werden nicht gezogen, vor allem weil bis jetzt nur eine Proteinart geprüft wurde, außerdem erscheint Vf. die Möglichkeit gegeben, daß unter solch künstlichen Bedingungen der Instinkt versagt. (Biochemical Journ. 25. 473—81. 1931. Warschau, State School Hygiene, Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.

William D. Richardson, *Die Ökonomie der Vitamine*. Eingehende Besprechung des Ernährungsproblems, unter Betonung der Vitamine u. der besonderen Rolle u. Bedeutung der Margarine. (Bull. Inst. Margarine Manufacturers 1930. Nr. 11. 18 Seiten. Dez. Washington, Inst. Margarine Manufact.) SCHWAIBOLD.

Eleanor Margaret Hume und Hannah Henderson Smith, *Über die Verkalkung der Knochen von Ratten bei einem ergosterinarmen Futter*. In länger dauernden (4 Monate) Verss. wurden Ratten mit einem möglichst ergosterinfreien Futter (Caseinogen, Weizenstärke — beide extrahiert —, Salzgemisch, A- u. B-Vitaminskonzentrate) bzw. einem solchen mit hohen Ergosterinzulagen ernährt. Ein Teil der Tiere der beiden Serien wurde nach 80 Tagen des Verss. während 40 Tagen täglich einige Zeit mit Ultraviolettlicht bestrahlt. Die Knochen aller Tiere zeigten nach den Verss. einen hohen % Geh. an Knochenasche. Nur die Tiere ohne Ergosterinzulage u. ohne Bestrahlung zeigten einen etwas niedrigeren Geh. (1—1,5%) an Knochenasche. Wenn in letzterem Falle Bestrahlung hinzukam, waren die Tiere nicht verschieden von denen mit Ergosterinzulage, hatten also offenbar eine annähernd genügende Ergosterinzufuhr aus dem ergosterinarmen Futter. Die Frage nach der Möglichkeit einer Ergosterinsynthese im Rattenorganismus kann daher durch diese Verss. nicht beantwortet werden. (Biochemical Journ. 25. 292—99. 1931. London, LISTER Inst. Dep. Experiment. Pathol.) SCHWAIBOLD.

Eleanor Margaret Hume und Hannah Henderson Smith, *Über den Zusammenhang zwischen einer fettfreien Fütterung und der Erscheinung des schuppigen Schwanzes bei Ratten, die von Burr und Burr beschrieben wurde*. In den in vorst. Ref. angeführten Verss. war die krankhafte Erscheinung des schuppigen Schwanzes aufgetreten. Das benutzte Futter war sehr fettarm, u. es wurde in diesen Verss. nachgeprüft, ob Mangel an Fett in der Nahrung die wirkliche Ursache ist. Aus den langdauernden (290 Tage) Fütterungsverss. mit prakt. fettfreiem Futter, bei denen die aufgetretene Erkrankung des Schwanzes durch Hefezulage geheilt werden konnte, wird geschlossen, daß die Erscheinung wohl mit irgendeinem Mangel in dem Vitamin-B-Komplex zusammenhängt, u. außerdem mit Faktoren, die die B-Wrkg. beeinflussen, wie Gelegenheit für Koprophagie u. Menge des Fettes in der Nahrung, daß aber Fett kein unentbehrlicher Bestandteil der letzteren ist. (Biochemical Journ. 25. 300—06. 1931.) SCHWAIB.

Richard Kuhn und Edgar Lederer, *Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. (Über das Vitamin des Wachstums. I.)* Kurzes Ref. nach Naturwiss. vgl. C. 1931. I. 3470. Die Gewinnung der Carotinpräparate aus *Daucus carota*, den Beeren von *Sorbus aucuparia* u. den grünen Blättern von *Aesculus hippocastanum*, *Urtica dioeca* u. *Spinacia glabra*, ferner die Fraktionierung dieser Präparate werden ausführlich beschrieben. α -Carotin, F. 174—175° (korr.), bildet aus Bzl.-CH₃OH beiderseits zugespitzte, flache, vielfach zu Drusen vereinigte Prismen mit gerader Auslöschung,

während des Krystallisierens lebhaft kupferglänzend, nach Absaugen violett. β -Carotin, F. 181—182° (korr.), krystallisiert aus demselben Lösungsm. in ganz anderen, sehr charakterist. Formen, anscheinend Verwachsungsdrillingen, u. ist dunkler violett. Krystallbilder im Original. Die Drehungen wurden in Bzl., die Absorptionskurven in CS₂ bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1349—57. 10/6. 1931. Heidelberg, Kaiser Wilh.-Inst. für mediz. Forsch.)

LINDENBAUM.

Richard Alan Morton, Isidor Morris Heilbron und Albert Thompson, *Spektrographische Daten bezüglich Vitamin A und Lebertran*. Es werden eingehende spektrograph. Ergebnisse über Absorptionsmessungen bzgl. Vitamin A im Ultraviolett mitgeteilt. Die Vitamin-A-Bande bei 328 μ wurde frei von Feinstruktur befunden. Fast alle Lebertrane absorbieren selektiv zwischen 260 u. 295 μ . Blaue Lsgg., die mit Antimontrichlorid erhalten werden, absorbieren bei 328 μ , mit einer scharfen Bande bei 604—608 μ . Die stark wirksamen, rohen Lebertrane absorbieren außerdem häufig zwischen 565 u. 585 μ . Blaue Lsgg. von Konzentraten absorbieren hauptsächlich bei 620—624 μ . Bei geeigneter Zers. von Vitamin A in Lsg. wird eine ganze Reihe von Absorptionsbanden (zwischen 394 u. 260 μ) erhalten. Die Ergebnisse werden besprochen. (Biochemical Journ. 25. 20—29. 1931. Liverpool, Univ., Dep. Organic Chem.)

SCHWAIBOLD.

Albert Edward Gillam, Isidor Morris Heilbron, Thomas Percy Hilditch und Richard Alan Morton, *Spektrographische Daten von natürlichen Fetten und ihren Fettsäuren im Zusammenhang mit Vitamin A*. (Vgl. vorst. Ref.) Anlaß zu diesen Unterss. war die früher gemachte Beobachtung, daß bei geeigneter Zers. von Vitamin-A-Konzentrat Säuren erhalten werden, die Absorptionsspektren von charakterist. Feinstruktur ergeben. Es wird gezeigt, daß Fettsäuren (oder deren Ester), die bei der gewöhnlichen Hydrolyse von Vitamin-A-haltigen Lebertranen oder von anderen fetten Ölen von Tieren, deren Leber Vitamin A enthalten, entstehen, sehr charakterist. Absorptionsspektren zeigen, welche bei der gleichen Behandlung von Vitamin-A-freien Ölen nicht auftreten. Es wird vermutet, daß bei der gewöhnlichen milden Verseifung genügend von diesen sauren Zersetzungsprod. entstehen (aus Begleitstoffen von Vitamin A?), welche diese Absorption verursachen. (Biochemical Journ. 25. 30—38. 1931.)

SCHWAIB.

Karl Reichhuber, *Über Rachitisprophylaxe mit bestrahlter Milch*. Mit pasteurisierter Molkereimilch, mit solcher nach $\frac{1}{2}$ -std. Kochen im Wasserbad, mit solcher in CO₂-Atmosphäre bzw. unter Luftzutritt erhitzt, wurden mit Meerschweinchen C-Mangelverss. durchgeführt, aus denen hervorging, daß auch in CO₂-Atmosphäre ein merklicher Teil des C-Vitamins in der Milch zerstört wird. Aus Verss. an Kindern mit bestrahlter Milch zeigte sich, daß die Bestrahlung unschädlich u. ihre prophylakt. Wirksamkeit verlässlich ist. Auf Schwierigkeiten bei Einführung in die Praxis wird hingewiesen. (Wien. klin. Wochschr. 44. 765—67. 12/6. 1931. Graz, Univ.-Kinderklinik.)

SCHWAIBOLD.

Th. v. Brand und F. Holtz, *Über die lokale Gewebsverkalkung nach subcutaner Zufuhr von bestrahltem Ergosterin*. (Vgl. C. 1930. II. 3051.) In Fortführung früherer Verss. untersuchten Vff. die lokale verkalkende Wrkg. mehrerer Präparate: Unbestrahltes Ergosterin, bestrahltes Ergosterin u. ebensolches, dessen antirachit. Faktor durch entsprechendes Erhitzen zerstört worden war. Es wurden durch die beiden letzteren bei subcutaner Zufuhr lokale Verkalkungen erzeugt, die nicht durch entzündliche Vorgänge bedingt sind, sondern auf eine spezif. Wrkg. eines Umwandlungsprod. des Ergosterins zurückzuführen sind, u. zwar durch deren direkte Einw. Es wird dafür ein Calcinosefaktor angenommen, da bestrahlte Präparate, deren antirachit. Wrkg. zerstört wurde, ihre verkalkende Wrkg. beibehalten. (Ztschr. physiol. Chem. 195. 241—47. 27 2. 1931. Göttingen, Chem. Lab., Biochem. Abt.)

SCHWAIBOLD.

Leslie Julius Harris und James Robert Maitland Innes, *Über die Wirkungsweise des Vitamins D. Untersuchungen über die D-Hypervitaminose. Der Einfluß der Calcium-Phosphoraufnahme*. In eingehenden experimentellen Verss. mit Ratten wurde der Einfluß von verschiedenen Zugaben an Calciumphosphat bei n. u. überdosiertem D-Vitamin, ferner die Wrkg. von natürlichem u. synthet. Futter mit wechselndem Geh. an Calciumphosphat, weiter die Erzeugung einer besonderen Art von Hypervitaminose bei Ca-freiem u. Ca- u. P-freiem Futter, die Faktoren, welche die Bldg. von Kalkherden begünstigen, die Wrkg. von D-Überdosierung auf das p_H der Faeces, das Vitamingleichgewicht u. a. in Wachstumskurven, auf röntgenolog. u. histolog. Wege untersucht. Vff. leiten aus den Ergebnissen dieser Unterss. ab, daß in den Wrkgg. einer unternormalen, n., reichlichen u. übermäßigen Zufuhr von D-Vitamin eine Reihe von Erscheinungen in zunehmender Intensität zu sehen ist, also nicht die Wrkg. von tox.

Prodd.), sondern eine wirkliche Hypervitaminose. Es wird besonders darauf hingewiesen, wie offenbar Vitamin D die Ca- u. (oder) P-Aufnahme aus dem Darm, deren Abgabe durch die Niere, deren Anhäufung in den Körpersäften, u. im besonderen als Folge davon die n. u. patholog. Ablagerung des Ca bewirkt, wobei die Höhe der Ca-Zufuhr im Futter eine bedeutende Rolle spielt. (Biochemical Journ. 25. 367—90. 1931. Cambridge, Univ., Dep. Animal Pathol.) SCHWAIBOLD.

William Douglas McFarlane, William Richard Graham jr. und Frederick Richardson, *Der Bedarf an fettlöslichen Vitaminen des jungen Huhnes. I. Über den Vitamin-A- und -D-Gehalt von Fisch- und Fleischmehl.* Bei einem Futter, das neben weißem Reis u. Hefeextrakt 15% eines weißen Fischmehles enthielt, wuchsen Hühnchen n. bis zu einem Alter von 8 Wochen. Das Wachstum wurde noch verbessert durch Zugabe von 1% Lebertran. Mit extrahiertem (mit Ä.) Fischmehl u. 3% Lebertran war das Wachstum sehr gering. Bei dem ersten Futter verursachte Bestrahlung (ultraviolett) keine weitere Verbesserung. Fleischmehl gab sehr schlechtes Wachstum u. war arm oder frei von A u. D, da Bestrahlung u. Lebertranzusatz starke Besserung verursachte. Der Bedarf des jungen Huhnes an Vitamin A u. D, der noch quantitativ festgestellt werden soll, ist demnach ziemlich hoch. Irgendein Faktor, außer Vitamin D (Ca- oder P-Geh. des Futters), hat, wie chem. Unterss. zeigten, einen weitgehenden Einfluß auf die Konz. des anorgan. Phosphors im Blutserum des jungen Huhnes. (Biochemical Journ. 25. 358—66. 1931. Ontario, Canada, Agricult. College, Biochem. Lab.) SCHWAIBOLD.

Barnett Sure, M. C. Kik, M. E. Smith und D. J. Walker, *Über die spezifische Wirkung von Vitamin B auf die Lactation, das Wachstum und den Wasserstoffwechsel.* Kurzer Vorbericht über Versuchsergebnisse. Eingehender Bericht wird angekindigt. (Science 73. 285. 13/3. 1931. Fayetteville, Univ., Dep. Agricult. Chem.) SCHWAIBOLD.

Mary Forrest Bracewell, Franklin Kidd, Cyril West und Sylvester Solomon Silva, *Über die antiskorbutische Wirksamkeit des Apfels.* II. (I. vgl. C. 1930. II. 85.) In Fortsetzung früherer Verss. wird festgestellt, daß Newton Wonder-Äpfel einen verhältnismäßig niedrigen C-Geh. besitzen, während die Lanes Prince Albert-Sorte einen mittleren Geh. besitzt (Herkunft, Bodenart, Ernte usw. werden angegeben). Bramleys Seedling-Äpfel können für 4 Monate bei -20° aufbewahrt werden, ohne ihren C-Geh. merklich zu verringern. Die gleiche Sorte ist pro g gleich wirksam, ob im Juli oder Oktober geerntet, u. verliert beim Aufbewahren an der Luft bei 3° während 5 Monaten nicht an Wirksamkeit. Die C-Konz. nimmt vom Kern bis zur Schale zu u. ist in der letzteren mehr als 6-mal so hoch wie in der Nähe des Kernhauses. (Biochemical Journ. 25. 138—43. 1931. London, LISTER Inst., Biochem. Dep.) SCHWAIBOLD.

Mary Forrest Bracewell, Thomas Wallace und Sylvester Solomon Silva, *Über die antiskorbutische Wirksamkeit des Apfels.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Weitere Verss. haben ergeben, daß Äpfel der Sorte King Edwards bei einem Stickstoffgeh. von 0,0307% etwa 1,5-mal stärker antiskorbut. wirksam waren als solche der gleichen Sorte mit 0,0387% Stickstoff. Bei der Sorte Bramleys Seedling wurde bei wechselndem N-Geh. kein Unterschied im C-Geh. festgestellt, der von Bedeutung gewesen wäre. (Biochemical Journ. 25. 144—46. 1931.) SCHWAIBOLD.

F. Verzár, *Die Wirkung von E-Vitamin auf die Hypertrophie des Uterus. (Inkretion und Avitaminose. XII. Mitt.)* Intra-peritoneale Injektion von Vitamin-E-Extrakten bewirkte fast immer (wenn die Tiere länger als 3 Tage überlebten) Hypertrophie des Uterus infantiler Ratten. Subcutane Injektion war nur in $\frac{1}{5}$ der Fälle wirksam (schlechte Resorbierbarkeit). Perorale Gabe war in einigen Fällen in dieser Weise wirksam. Beim kastrierten Tier kam keine Hypertrophie zustande. Es wird die Wrgk. von Vitamin E mit dem Hormon des Hypophysenvorderlappens verglichen u. die Rolle des ersteren besprochen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 227. 499—510. 1931. Debrecen, Univ., Physiol. u. Pathol. Inst.) SCHWAIBOLD.

F. Verzár und E. v. Kokas, *Die Wirkung des Mangels an E-Vitamin auf das Haarkleid der Ratten. (Inkretion und Avitaminose. XIII. Mitt.)* (XII. vgl. vorst. Ref.) Im Verlauf von $2\frac{1}{2}$ Monate dauernder E-freier Fütterung entwickelte sich ein Unterschied in der Behaarung, indem die Haare seidig wurden u. dicht standen gegenüber drahtigem Haar u. weniger dichtem Wuchs bei den Kontrolltieren. Durch Prepitantinjektion (Hypophysenvorderlappenpräparat) wurde das Haar der Versuchstiere wieder n., was auf Störungen der Inkretion dieser Drüse infolge E-Mangel hinzuweisen scheint. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 227. 511—16. 1931.) SCHWAIBOLD.

Arthur Henry Blissett und John Golding, *Über die Unzulänglichkeit von weißem Weizenmehl und Fischmehl für längeres Wachstum von Schweinen und die Verbesserung dieser Nährstoffe mit Hefe oder Stout*. Mit 59 Schweinen wurden Fütterungsverss. angestellt, die ergaben, daß ein Gemisch von weißem Weizenmehl u. Fischmehl im Verhältnis wie 9:1 bzw. 18:1 auf längere Dauer für das Wachstum des Schweines unzulänglich ist. Dieses Futter führt durch Zulage von etwa 60 g trockener Brauereihefe oder einem entsprechenden Extrakt zu einem befriedigenden Wachstum der Tiere. Zugabe von $\frac{1}{4}$ —1 l Stout (Porterbier, das lebende Hefe enthält, etwa $\frac{1}{1000}$ der Verfütterung an Trockenhefe) führte zu weniger guten Ergebnissen. (Biochemical Journ. 25. 349—57. 1931. Reading, Univ., Nation. Inst. Res. Dairying.) SCHWAIBOLD.

Arthur D. Holmes und Madeleine G. Pigott, *Lebertranswirkung auf den Kalkstoffwechsel bei jungen Hühnern*. Das beste Wachstum wird bei Lebertranszusatz beobachtet, wenn die Nahrung 1—4% Ca enthält u. das Verhältnis Ca:P = 1,5:1,0 beträgt. Ausgesprochen schlecht gestaltet sich die Ca-Ausnutzung bei einer Ca:P-Proportion von 5:1, aber auch hier noch besser bei den mit Lebertran gefütterten Tieren als bei den Kontrolltieren. (Ind. engin. Chem. 23. 190—96. Febr. 1931. Boston, E. L. PATCH Comp. Res. Lab.) OPPENHEIMER.

Clive Newcomb und Ganapati Sankaran, *Eine Bemerkung über den Jodstoffwechsel*. Es wurden Jodstoffwechselverss. am Menschen vorgenommen derart, daß bei einer gleichmäßigen Nahrung mit einem entsprechenden Jodgeh. bzw. Jodzulagen Harnunterss. durchgeführt wurden. Es wurde eine für kurze Zeit konstante Jodausscheidung gefunden. Die Gesamtmenge des Jods änderte sich proportional der ausgeschiedenen Harnmenge. Zulagen an Jod in Höhe von 1 bis 2 mg (als KJ) wurden in 24 Stdn. zu 40%, insgesamt zu 60% im Harn wiedergefunden. (Transact. F. E. A. T. M. 3. Seventh Congress India 329—34. 1929. Sep.) SCHWAIBOLD.

R. Braungard, *Ist die Benutzung von Aluminiumgeschirr gesundheitsschädlich?* Vf. beschreibt einige ältere Verss. Er kommt zu dem Ergebnis, daß Al gänzlich unschädlich ist. (Aluminium 13. Nr. 5. 3—7. 15/3. 1931.) WEISSZENBERG.

F. Pfeiffer, *Über rektale Jodbehandlung. Jod-Eigon-Natrium-Zäpfchen* (Herst. CHEM. FABRIK HELFENBERG) enthalten pro Zäpfchen 150 mg J. Bei guter Verträglichkeit gelangen nahezu 100% des zugeführten J im Körper zur Resorption. (Münch. med. Wehschr. 78. 955—56. 5/6. 1931. Stettin, Stadt. Krankenh.) FRANK.

Ed. v. Zalewski, *Fortschritte in der peroralen Kalktherapie. Calcium-Resorpta* (Herst. GEHE u. Co.), eine Kombination von CaCl_2 bzw. Calciumlactat mit einem Saponinstoff, erwies sich als sehr gut verträgliches Ca-Präparat, das besonders im Anschluß an Ca-Injektionen eine gute protrahierte Anwendung des Ca per os gestattete. (Med. Welt 5. 816—17. 6/6. 1931. Berlin.) FRANK.

Tibor Széki, *Einiges aus der Chemie der Anästhetika*. Es wird der Zusammenhang zwischen chem. Konst. u. anästhet. Wrkg. des *Cocains*, *Atropins*, *Eucains*, *Stovains*, *Anästhesins*, *Novocains* usw. geschildert. (Magyar Gyógyászertudományi Társaság Ertesítője 7. 198—210. 15/5. 1931.) SAILER.

Hans Horsters, *Über die Ausscheidungsweise des Neotropin, eines neuen Desinfizienz der ableitenden Harn- und Gallenwege*. Das Harndesinfizienz *Neotropin* (Herst. SCHERING) wird nicht nur mit dem Harn ausgeschieden, es läßt sich auch zu einem beträchtlichen Teil im Duodenalsaft des Menschen u. in der Fistelgalle nachweisen. Innerhalb von 24 Stdn. erscheinen über 80% des Neotropin im Harn. Da das Präparat seine keim-schädigende Wrkg. sowohl im sauren als auch im alkal. Medium, besonders gegenüber *Bact. coli* u. *Staphylokokken* entfaltet, erscheint es auch zur Desinfektion der ableitenden Gallenwege geeignet. (Med. Klinik 27. 811—13. 29/5. 1931. Halle, Univ.) FRANK.

Wodarz, *Verwendung des Agarols in der chirurgischen Praxis*. Als Stuhlregelmittel bewährte sich das aus Paraffin u. Agar-Agar mit geringen Mengen Phenolphthalein bestehende *Agarol*. (Fortschr. Therapie 7. 314—15. 25/5. 1931. Breslau, WENZEL-HANKE-Krankenh.) FRANK.

H. G. Oden, *Über den Ersatz von Secale durch Polygonorm*. Es konnte in klin. Verss. gezeigt werden, daß das aus verschiedenen Polygonumarten hergestellte Präparat *Polygonorm* (Dr. DEGEN u. KUTH, Düren) einen Ersatz für Secale-Präparate darstellen kann, ohne deren manchmal unangenehme Nebenwrkgg. zu zeigen. (Med. Welt 5. 753. 23/5. 1931. Aachen, Mariahilf-Krankenhaus.) FRANK.

Rudolf Siegel und Z. Unna, *Über die Zerlegung der Aktionsstromkurve des Herzens in chemische Teilphasen. I. Zusammenhang von Aktionsstrom und Milchsäurebildung*.

Im Elektrokardiogramm von mit Monojodessigsäure vergifteten Mäusen oder Kaninchen ist die T-Zacke, die Nachschwankung des Elektrokardiogramms, völlig verschwunden. Bei mit Jodessigsäure vergifteten Tieren ist die Kontraktion des quergestreiften Muskels von einer Milchsäurebdg. nicht begleitet. Es dürfte daher sicher sein, daß die T-Zacke der elektr. Ausdruck der Milchsäurebdg. im Herzmuskel ist oder auf den gleichen Grundprozeß bezogen werden kann, u. daß die Anfangsschwankung einen anderen chem. Vorgang zur Grundlage hat. Die zeitliche Analyse des Elektrokardiogramms zeigt, daß die Milchsäurebdg. im Herzmuskel etwa 0,05 sec nach Beginn der Kontraktion im Aktionsstrom zur Erscheinung kommt u. sich über den weiteren Verlauf der Systole (etwa 0,1 sec) erstreckt. Die Milchsäurebdg. wird also im zweiten Drittel der Kammerkontraktion im normalen Elektrokardiogramm nachweisbar u. läuft z. T. während der Kontraktion ab. Die Hemmung der Milchsäurebdg. führt in kürzester Zeit zum Herzstillstand. Im Durchschnitt konnten nur 20 Anfangsschwankungen ohne T-Zacke festgestellt werden. Dieses unveränderte Fortbestehen der Anfangsschwankung zeigt, daß die Milchsäurebdg. nicht der einzige Vorgang ist, der dem Aktionsstrom des Herzens zugrunde liegt. (Klin. Wchschr. 10. 72—73. 10/1. 1931. Frankfurt a. M., Krankenh. d. Israelit. Gemeinde. Labor. d. inneren Abt.) WADEHN.

Rudolf Siegel und Z. Unna, *Über die Zerlegung der Aktionsstromkurve des Herzens in chemische Teilphasen. II. Kontraktionen ohne Nachschwankung im Elektrokardiogramm.* (I. vgl. vorst. Ref.) Verss. ergaben, daß, so lange die Kammeranfangsschwankungen während der Jodessigsäurevergiftung zu beobachten waren, in der Tat auch noch Kammerkontraktionen stattfanden. Der ersten Phase, der Anfangsschwankung des Elektrokardiogramms, dürfte eine Alkalisierung zu grunde liegen, während, wie bereits gezeigt, mit der zweiten Phase, der Nachschwankung des Elektrokardiogramms, eine Säuerung einhergeht. (Klin. Wchschr. 10. 171. 24/1. 1931. Frankfurt a. M., Krankenh. der israelit. Gemeinde., Labor.) WADEHN.

Schellbach, *Über chemische toxikologische Untersuchungen.* Es wird über Unters.-Methoden u. Befunde von Leichteilen nach Vergiftungen mit *As*, *Kleesalz*, *Veronal* u. *Morphin* berichtet. (Chem.-Ztg. 55. 456—57. 13/6. 1931. Bielefeld, Städt. Untersuchungsamt.) FRANK.

Otto Gerhardt, *Zur Giftigkeit des Amylnitrites.* Die Symptome einer Amylnitritvergiftung werden beschrieben. (Chem.-Ztg. 55. 128. 14/2. 1931.) PANGRITZ.

Schindler, *Die Ochrosileisensalbe als der Haut direkt aufliegender Filter für Lichtbestrahlungen bei Haarausfall.* Zur Verhinderung des Haarausfalles empfiehlt Vf. Einreibung der Kopfhaut mit *Ochrosil-Eisensalbe*, eine metall. Fe in feinsten Verteilung u. einen chlorophyllhaltigen Pflanzenextrakt enthaltende Salbe. Anschließend folgt eine Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. (Fortschr. Therapie 7. 315—16. 25/5. 1931. Fulda.) FRANK.

W. P. Jorissen, *Über die induzierte Oxydation von Milchsäure und das Carcinomproblem.* (Vgl. C. 1931. II. 4.) Nach WARBURG führen bestimmte Schäden in der Atmung wachsender Zellen zum Carcinomstoffwechsel. Vf. stellt sich die Fragen, ob man die Sauerstoffaufnahme wieder vergrößern, die Schäden der Atmung kompensieren, die gebildete Milchsäure unschädlich machen, oxydieren kann u. untersuchte, unter Mitarbeit von **A. H. Belinfante**, die Oxydation von Milchsäure durch Luft in Ggw. eines Induktors. Es wurde zunächst Natriumsulfit (in Ggw. eines Phosphatpuffers, $pH = ca. 6,8$) benutzt u. die Oxydation zu CO_2 erzielt. Übereinstimmende Ergebnisse wurden mit in Ricinusöl gel. P als Induktor erhalten. (Chem. Weekbl. 28. 337. 30/5. 1931. Leiden, Univ.) KUNO WOLF.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Jiří Bergauer, *Erfahrungen mit der Zubereitung von Spiritus Saponis Kalini.* Die Herst. geschieht durch Vermischen von alkoh. KOH mit Leinöl von 75° u. einer berechneten Wassermenge. Die Lsg. bleibt klar, die Verseifung tritt augenblicklich ein. Die bereiteten Muster entsprechen auch bzgl. der Alkalität dem Ph. A. VIII. (Časopis Československého Lékárnictva 11. 115—18. 15/5. 1931.) MAUTNER.

Ch. Béguin, *Einfluß des Wurzelbreis der frischen Enzianwurzel auf die in ihr enthaltenen Polysaccharide.* (Vgl. C. 1930. II. 2010.) Alkoh. Extrakte, hergestellt aus der frischen Wurzel nach BOURQUELOT u. aus der zerkleinerten, sofort u. nach 1- oder 2-std. Stehen, wurden mit wasserhaltigem Essigäther in eine Glucosid- u. Zucker-

fraktion geteilt u. der Invertin- u. Emulsinwrkg. unterworfen. Unters. der Gesamt-extrakte ergab, daß die Zerkleinerung der Wurzel zu einer Verminderung der Rechtsdrehung führt, die beim Stehen des Wurzelbreis fortschreitet. Gleichzeitig erhöht sich der Geh. an primär vorhandenem reduzierendem Zucker von 0,945 auf 1,474% nach Zerkleinerung, 2,027% 1 Stde. u. 2,205% 2 Stdn. später. Die durch Invertin u. Emulsin herbeigeführten Rotationsänderungen u. Steigerung der Reduktionswerte nehmen während der Zerkleinerung u. beim Stehen des Breis rasch ab u. zwar während der Zerkleinerung 21,3 bzw. 19,7%. Beim Emulsin erleidet die absteigende Kurve der Reduktionswerte nach der 1. Stde. vorübergehend wieder einen Anstieg, wahrscheinlich infolge Bldg. von hydrolysierbaren Polysacchariden. Die Wurzel enthielt 1,989% *Gentiopikrosid*, welches einer sehr raschen Hydrolyse unterliegt, so daß die Gentiogenolrk. schon in dem sofort nach der Zerkleinerung hergestellten Extrakt schwach ausfällt u. nach 2-std. Stehen des Breis negativ wird. Die Abnahmen betragen 48,2% sofort nach der Zerkleinerung, 58,2% 1 Stde. u. 100% 2 Stdn. später. (Journ. Pharm. Chim. [8] 12. 213—19. 1/9. 1930.) GUGGENHEIM.

C. Stainier, *Harnstoff-Wasserstoffsperoxyd*: $CO(NH_2)_2$, H_2O_2 . Konstitutionelle Unters. von Neozontabletten, die aus gleichen molekularen Mengen Harnstoff u. H_2O_2 bestehen, einer Verb., die bereits von TANATAR (C. 1908. II. 583) beschrieben worden ist. (Journ. Pharm. Belg. 12. 992—93. 2/11. 1930. Lüttich, Univ.) HERTER.

G. Gilta, „*Tryparsamid*“. Das Tryparsamid wurde von JACOBS u. HEIDELBERGER (C. 1920. I. 367) zuerst hergestellt u. als Phenylglycinamid-4-arsinsaures Na, $C_8H_{10}O_4N_2AsNa + \frac{1}{2} H_2O$, erkannt. Vff. ließen aus einer gesätt. wss. Lsg. des Handelspräparates, das als Therapeuticum gegen Trypanosomen angewandt wird, große monokline Kristalle auskristallisieren, welche die Zus. $C_8H_{10}O_4N_2AsNa + 3 H_2O$ hatten. (Kristallograph. Unters.) Durch Entwässern stellten sie die wasserfreie Verb. her, wobei die Kristalle in seidenglänzende Flitter zerfallen. Diese, sowie das Trihydrat sind an der Luft nicht beständig; sie geben ein Gemisch beider Formen, dessen Zus. von der Temp. u. dem Feuchtigkeitsgeh. der Luft abhängig ist. — Die Wässerung u. Entwässerung von 3 Präparaten wird quantitativ verfolgt. (Tabelle). Die Aufnahme der 3 Moll. Krystall-W. ist exotherm. Beide Formen haben keine bestimmte Übergangstemp. Ein Hydrat mit mehr als 3 Moll. Krystall-W. wurde nicht beobachtet. Das officinelle Präparat besteht hauptsächlich aus der wasserfreien Verb., enthält aber immer geringe Mengen des Trihydrates, womit die Schwankungen des As-Geh. der Präparate wenigstens zum Teil erklärt sein dürften. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 189—94. März 1931. Brüssel, Univ.) SCHWALBACH.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Aivosan-Tabletten* (TEMLERWERKE, Vereinigte chem. Fabr., Berlin-Johannisthal): Sind aus Blättern von *Orthosiphon stramineus* hergestellt. 1 Tablette = 1 g getrockneter Blätter. — *Ayers Pectoral* (THE AYER COMP. LOWELL, Mass, U. S. A.) bzw. SIMONS Apotheke, Berlin C 2): Extr. Grindeliae 1,3, Pini alb. 1,0; Senegae 1,3; Sanguinariae 0,08; Ipecac. 0,2; Glycerin 5,4; Acid. citr. 0,7; A. 16,5; Terpinhydrat 0,7; Benzaldehyd 0,1; Chlf. 0,2; Sacch. 20,0; Aqua dest. ad 100,0. Bei Erkrankungen der Atmungsorgane. — *Chinoplasmin* (C. 1930. II. 1729) kommt jetzt auch in Drageeform (rot für Kinder, blau für Erwachsene) in den Handel. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 267—68. 23/4. 1931.) HARMES.

Hugo Janistyn, *Hormone, Fermente und Vitamine in der Kosmetik*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 3587.) Abhandlung über Anwendung von *Pepsin*, *Pankreatin*, *Papain* in kosmet. Präparaten. Beispiele. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 152—55. 10/4. 1931.) ELLM.

—, *Cholesterin-Haarwaschmittel. Anwendung moderner Theorien auf die älteren Präparate*. Verwendung von *Cholesterin*, *Lecithin*, *Oxycholesterin* für Haarpflegemittel; Vorschriften. (Perfumery essent. Oil Record 22. 107—08. 21/4. 1931.) ELLMER.

Herbert Bruchholz, *Über Percainalsalbe*. Verwendung. (Münch. med. Wchschr. 78. 914—15. 29/5. 1931. Leipzig, Univ.) FRANK.

Akt.-Ges. für Herstellung und Vertrieb chemisch-pharmazeutischer Präparate und medizinischer Erzeugnisse „Gosmedtorgprom“, U. S. S. R. (Erfinder **S. A. Elgasin**), *Verfahren zur Gewinnung von Alkaloiden aus Opium*. Die nach Ausscheidung des Morphiums u. Narkotins gemäß Russ. P. 127 erhaltene ammoniakal. alkoh. u. acetonhaltige Lsg. wird eingengt, mit Ätzalkali versetzt u. abgekühlt. Hierbei scheidet sich ein Teil der Alkaloide als teigige M. aus, die erneut mit Ätzalkali behandelt u. mit A. u. Aceton zwecks Ausscheidung des Papaverins u. seiner Begleiter verd. wird. Der wss. sowie der alkoh. u. acetonhaltige Extrakt werden dest. u. mit

Bzn. extrahiert. Aus dem Extrakt werden die Alkaloide, wie Codein, mittels gasförmiger HCl als salzsaure Salze gefällt. (Russ. P. 17 222 vom 3/10. 1928, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 127; C. 1928. I. 1070.) RICHTER.

Akt.-Ges. für Herstellung und Vertrieb chemisch-pharmazeutischer Präparate und medizinischer Erzeugnisse „Gosmedtorgprom“, U. S. S. R. (Erfinder: S. A. Elgasin, M. W. Rober-Niku und W. A. Sorokin), *Verfahren zur Herstellung einer Mischung salzsaurer Opiumalkaloide*. Die nach Russ. P. 17 222 erhaltenen salzsauren Salze des Morphiums, Narkotins u. der anderen Alkaloide werden in einem Verhältnis vermischt, das ihrem Geh. im Opium entspricht. (Russ. P. 17 221 vom 22/10. 1928, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 17 222; vorst. Ref.) RICHTER.

S. A. Elgasin und D. A. Schaposchnikow, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Papaverin und Codein aus Opium*. Die nach Ausscheidung des Morphiums u. Narkotins gemäß Russ. P. 127 erhaltene ammoniakal. alkoh. u. acetonhaltige Lsg. wird bis zur Trockne eingedampft, in starkem A. gel. u. der Lsg. alkoh. Ätznatronlsg. zugesetzt. Nach Abtrennung der unl. Alkalisalze wird die Lsg. entweder mit alkoh. HCl oder konz. HCl versetzt, das ausgeschiedene NaCl abfiltriert u. aus dem Filtrat zunächst das salzsaure Papaverin u. dann das salzsaure Codein auskristallisiert. (Russ. P. 17 219 vom 29/11. 1926, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 127; vgl. vorst. Ref.) RICHTER.

I. G. Bilinkin und B. M. Kuindochi, U. S. S. R., *Verfahren zur Entfernung teigerer bzw. harziger Bestandteile aus wäßrigen Opiumauszügen*. Die wss. Auszüge werden mit kohlen-sauren Salzen neutralisiert, mit einer Lsg. von $ZnSO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$ behandelt u. filtriert. (Russ. P. 17 220 vom 7/6. 1927, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung von leichtlöslichen Salzen des Benzylmorphins*, dad. gek., daß man Benzylmorphin (I) u. Sulfonsäuren aliphat. KW-stoffe, welche weniger als 5 C-Atome enthalten, nach den üblichen Salz-bildungsmethoden aufeinander einwirken läßt. — Hierzu vgl. E. P. 343 397; C. 1931. I. 3145. Nachzutragen ist, daß das Salz aus I u. *Isopropansulfonsäure* bei 206—207° schm., l. in weniger als 1 Teil W. von 20° mit neutraler Rk. Sl. ist auch das Salz aus I u. *Propansulfonsäure* (1 Teil Salz in weniger als $\frac{1}{2}$ Teil W.) (D. R. P. 524 639 Kl. 12 p vom 25/5. 1929, ausg. 9/5. 1931. Oe. P. 122 686 vom 15/5. 1930, ausg. 11/5. 1931. D. Prior. 24/5. 1929.) ALTPETER.

W. A. Ismailski, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Chinins oder Cinchonins mit Acetylaminooxyphenylarsinsäure oder von Verbindungen dieser Salze mit Urethan, Kaffein, Carbamid und Antipyrin*. Man läßt auf ein oder zwei Moll. Chinin oder Cinchonin ein Mol. 3-Acetylamino-4-oxyphenylarsinsäure oder deren Salze, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm. einwirken. Die erhaltenen Salze können durch Zusatz von Urethan, Kaffein, Harnstoff oder Antipyrin in H_2O -l. Prodd. übergeführt werden. (Russ. P. 17 206 vom 13/3. 1926, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

Frank R. Valentine, Ohio, V. St. A., *Präparat aus medizinischen Ölen*. Man löst $1\frac{1}{2}$ Teile *Hausenblase* in 180 Teilen W., setzt das Öl unter langsamem Erwärmen hinzu, bis eine *kremartige* M. entstanden ist, kühlt unter Umrühren ab, fügt 100 Teile *Zucker* hinzu u. erhitzt, bis sich der Zucker gel. hat u. die Emulsion steif wird, worauf man erkalten läßt u. die M. in Stücke teilt. (A. P. 1 804 135 vom 16/12. 1927, ausg. 5/5. 1931.) SCHÜTZ.

A. Oberle, Budapest, *Nagelhaftpflgemittel*. In den gebräuchlichen Nagelweichungswässern l. man Alkalien (NaOH) oder Säuren (HNO_3) u. benetzt mit dieser Lsg. die Cuticula. (Ung. P. 88 663 vom 17/10. 1924, ausg. 15/10. 1930.) G. KÖNIG.

Louis Freedman, New York, V. St. A., *Haarpflgemittel*. Das Mittel besteht aus einer 0,1—0,5%ig. Lsg. von bestrahltem *Cholesterin* in A. oder einem Gemisch von Lösungsmm. oder einer cholesterinhaltigen Salbe oder Kreme. (E. P. 347 126 vom 9/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) ALTPETER.

N. P. Unhammer, Flekkefjord, *Haarwasser*. Es enthält die in W. l. Bestandteile von *Kartoffeln*. Die *Kartoffeln* werden in W. gekocht, worauf man zu der erhaltenen Fl. A. oder ein anderes Konservierungsmittel zugibt. (N. P. 46 074 vom 2/6. 1928, ausg. 4/2. 1929.) DREWS.

Frederic Maeder und Brian Moir Wilson Sims, Australien, *Präparat zur Herstellung von Dauerwellen*. Das Präparat besteht im wesentlichen aus einer Lsg. von *Keratin* in NH_4OH u. *Alkohol*. 50 g *Keratin* werden zunächst in etwa 300 g konz. NH_4OH u. etwa 300 g *Alkohol* gel. Zum Gebrauch werden von dieser Lsg. 30 g ver-

wendet, die mittels verd. NH_4OH auf 150 g Fl. verd. werden. (F. P. 700 698 vom 18/8. 1930, ausg. 5/3. 1931.)
SCHÜTZ.

Eugen Bernoulli und Julius Thomann, Übersicht der gebräuchlichen und neueren Arzneimittel für Ärzte, Apotheker und Zahnärzte. 3. neubearb. Aufl. Basel: B. Schwabe & Co. 1930. (584 S.) geb. fr. 10.—

G. Analyse. Laboratorium.

B. A. Ellis und J. J. Fox, *Analytische Chemie*. Übersicht über 1930. (Annual Reports Progress Chem. 27. 203—28. 1931.)
BEHRLE.

H. Löber, *Eine neue Mikro-Makro-Bürette*. Die BANGSche Mikrobürette wird dadurch verbessert, daß die Fl. in einer Makrobürette u. der parallelgeschalteten Mikrobürette durch einen oberen u. den unteren Hahn bei Nichtbenutzung luftdicht abgeschlossen wird. Die Bürette wird durch einen mit dem oberen Hahn verbundenen Trichter gefüllt, wobei durch eine geeignete Rille dieses Hahns die Luft im Mikrorohr herausgedrückt wird. Die Bürette ist mittels eines Karlsruher Hahns gleichzeitig oder nacheinander (zur Grob- u. Feineinstellung) als Makro- u. Mikrobürette zu verwenden. (Chem. Fabrik 4. 218—19. 20/5. 1931. Ilmenau.)
R. K. MÜLLER.

Julius Donau, *Über eine neue Mikrowaage mit proportionalen Ausschlägen und Dämpfung der Schwingungen*. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1931. I. 1481.) Vf. beschreibt kurz eine doppelarmige Mikrowaage, deren Balken fix aufgehängt ist. Die Waage hat prakt. vollkommen proportionale Ausschläge, sehr rasche Beruhigung des Balkens infolge Luftdämpfung u. gestattet, da man die Belastung innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen verändern kann, ein schnelles Austarieren der Wägeschälchen. Belastungsfähigkeit ungefähr 250 bis 500 mg, Empfindlichkeit 0,05 mg pro Skalenteil. (Mikrochemie Festschrift für FRIEDRICH EMICH 1930. 39—42. Graz, Inst. f. Biochemie u. Mikrobiologie d. Techn. Hochschule.)
DÜSING.

—, *Eine neue Waage*. Beschreibung einer analyt. Waage, die unter reichlicher Verwendung von Al gebaut ist. (Laboratory 4. 38—39. 1931.)
LORENZ.

—, *Elektro-automatische Abfüllwaage*, „Bauart Dresdner“. Es wird eine Waage zum selbsttätigen Abfüllen von pulverigen u. körnigen Materialien der Firma MERSEBURGER WAAGENFABRIK A. DRESDNER beschrieben. Leistung 1000 Abwägungen/Stde., Genauigkeit $\pm 1-1,5\%$. (Apoth.-Ztg. 45. 777. 18/6. 1930.)
SCHÖNFELD.

Esther C. Farnham, *Carborundgefüllte Fraktionierkolonnen*. Im Anschluß an eine Mitt. von MIDGLEY (C. 1929. II. 457) über die Vorzüge von Carborund als Füllmaterial für Fraktionierkolonnen wird versucht, die Bedingungen für die Wirksamkeit eines Stoffes für diesen Zweck zu finden u. eine Theorie der Wrkg. zu geben. Ein einfacher HEMPEL-Aufsatz wird mit dem betreffenden Material zu $\frac{3}{4}$ gefüllt; Mischungen von Bzl. u. Toluol, Bzl. u. Pyridin, Pyridin u. W., A. u. W. werden mit diesem Aufsatz fraktioniert; je 10 ccm des Destillates werden gesondert analysiert. Zunächst wird die Wirksamkeit der Füllkörper als Siederleichterer geprüft; in keinem Falle wurde der Kp. durch diese Materialien herabgesetzt. Die Ergebnisse der Fraktioniervers.: Unter gleichen Bedingungen wirken dünne Platten besser als Nadeln; chem. Natur wie physikal. Struktur beeinflussen die Destillierkurve. Bei Bzl.-Pyridin sind Carborund u. glimmerartiger Hämatit besser als Glaskugeln, desgleichen Pyrit; Nadelerz wie sehr feiner Carborund sind unwirksam. Bei A.-W. sind Glaskugeln besser als Hämatit. RASCHIG-Ringe aus Glas wirken besser als Hämatit bei der Entfernung von Pyridinüberschuß aus einem konstant siedenden Gemisch, dagegen schlechter bei der Entfernung des W.-Überschusses. Vf. sucht nachzuweisen, daß ein Material dann als Füllung von Destillierkolonnen besonders gut wirkt, wenn es beide Komponenten adsorbiert; die Adsorptionskräfte sollen so wirken, daß der adsorbierte Film die gleiche Zus. hat wie die Fl. im Gleichgewicht mit dem Dampf. (Journ. physical Chem. 35. 844—58. März 1931. Cornell Univ.)
LORENZ.

Fritz Friedrichs, *Über die Wirksamkeit einiger gebräuchlicher Rückflußkühler*. Kritik der Mitteilungen von MACH u. HERRMANN (C. 1931. I. 3263); bei dem verwendeten Schraubenkühler scheint die Wrkg. durch Fehlen des Capillarverschlusses beeinträchtigt gewesen zu sein. (Chem. Fabrik 4. 219—20. 20/5. 1931. Stützerbach, Thüringen.)
R. K. MÜLLER.

R. B. Scott und F. G. Brickwedde, *Ein Präzisionskryostat mit automatischer Temperaturregulierung*. Der App. ist zwischen 0 u. -170° zu brauchen u. automat.

leicht auf $0,001^{\circ}$ konstant zu halten. Abkühlung wird durch Schaffen einer großen Verdampfungsfläche erreicht, der Überschuß der so erzielten Abkühlung wird durch automat. regulierte elektr. Heizung bewirkt. Alle Einzelheiten werden theoret. diskutiert. In einem WEINHOLD-Becher befindet sich das außen elektr. beheizte Bad aus Bakelit, in dem die konstante Temp. herrschen soll, dieser WEINHOLD-Becher steht in einem zweiten, der fl. Luft enthält. Die Kälteübertragung wird durch Druckänderung in der Doppelwand des inneren Bechers bewirkt (für tiefe Temp. He- oder H_2 -Füllung, für höhere außerordentlich kleine Drucke). Nicht brennbare u. gut brauchbare Gemische für den inneren Becher sind das Eutektikum aus CCl_4 u. $CHCl_3$ (F. = $-81,4^{\circ}$) oder ein Gemisch aus $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , C_2H_5Br , trans- $C_2H_5Cl_2$ u. C_2HCl_3 (F. = -150°), unterhalb -140° wird n-Propan benutzt (Kp. -44°). Ein schneller Propeller pumpt die Fl. dauernd durch den Bakelitbehälter. Der elektr. Strom in dem Heizdraht auf der Außenseite des Bakelitbehälters wird durch einen Thermoregulator mit photoelektr. Zelle reguliert (Beschreibung im Original). Abtasten mit 10 Cu-Konstantan-Elementen ergab innerhalb des Bakelitbehälters keine Unterschiede, die $0,001^{\circ}$ überstiegen. (Bureau Standards Journ. Res. 6. 401—10. März 1931. Washington.) W. A. R.

Elliot Q. Adams, Die „Streuung“ als Maß der Abweichung in physikalischen Messungen. Halbempir. Fehlerformel, die wenig Rechenarbeit macht. (Physical Rev. [2] 37. 458. 15/2. 1931. Nela Park, Lamp Developm. Lab.) SKALIKS.

A. Schubnikow, Über eine neue photographische Methode der Krystalluntersuchung. Vervollkommnung der Methode von RÖSCH (vgl. C. 1926. II. 2093), anwendbar nicht nur für reflektiertes, sondern hauptsächlich für durchgehendes Licht. Der zu untersuchende Krystall wird an einen gläsernen Stift geklebt oder mit einer kleinen Zange eingeklemmt u. in die Mitte eines sphär. Glaskolbens gesetzt. Das Gefäß wird mit Fl. gefüllt, deren Brechungsindex nicht viel vom Brechungsindex des Krystalls abweicht. Der Krystall wird durch ein einfaches opt. System (Halbwattlampe, Sammellinse, Blende) beleuchtet; die durchgehenden u. gebrochenen Strahlen fallen auf eine photograph. Platte. Der Glaskolben steht auf einem Kreisring, der gegen einen Teilkreis gedreht werden kann. Justierung des Krystalls durch Neigen des Kolbens. — Zum Unterschied von der Methode von RÖSCH liefert dieses „Refraktogoniometer“ wie ein gewöhnliches Goniometer reelle Bilder der Lochblende. Es kann dienen zur Unters. der Krystallwinkel, der Symmetrie durch Unters. der Ätzfiguren, der Formänderung während Wachstum u. Auflösung der Krystalle, der Form von kleinen Krystallen, der Faserstrukturen, Zwillinge u. regelmäßigen Verwachsungen, ferner zu krystallopt. u. krystallochem. Unters. (Nachweis u. Schätzung der Doppelbrechung von kleinen Krystallen [1 mm]). — Zahlreiche Photogramme sind beigelegt. (Ztschr. Kristallogr., Kristallogemetr., Kristallphysik, Kristallochem. 78. 111—35. Mai 1931. Leningrad, Mineralog. Inst. d. Akad. d. Wiss.) SKALIKS.

W. Ewart Williams, Wellenlängenbestimmungen als sekundäre Standards mittels Reflexionsstufengittern. Die Wellenlängenmessung auf große Genauigkeit ist im violetten u. ultravioletten Gebiet mittels FABRY-PÉROT-Interferometer wegen der schlechten Reflexionsfähigkeit der Metallverspiegelung in diesem Gebiete sehr begrenzt. Es wird ein neues Meßverf. angegeben, das den Vergleich mit der roten Cd-Linie zur Wellenlängenbest. ermöglicht. Das Licht wird durch einen horizontalen Spalt S_1 auf ein total reflektierendes Quarzprisma geleitet, durch ein Quarzfluorit Achromat von 160 cm Brennweite parallel auf ein Reflexionsstufengitter mit 25 Platten von 1 mm Stufenhöhe u. 7 mm Plattendicke, von diesem zurück durch das gleiche Achromat auf den senkrechten Spalt S_2 eines E 1-Quarzspektrographen geführt. Auf der Platte erscheinen die Linien (breit bei weitem Spalt S_2) von den Interferenzstreifen durchzogen. Am Reflexionsgitter befindet sich ein platinierter Streifen, um die direkte Reflexion des Spalts S_1 auf die Platte zu bringen. Durch Best. der Interferenzordnung u. Ausmessung des Streifenabstands gelingt die Messung im Vergleich zur gleichzeitig aufgenommenen Cd-Linie für das rote Gebiet auf $0,0003$ — $0,0006 \text{ \AA}$, für 2000 \AA auf $0,0001$ — $0,0002 \text{ \AA}$ genau. Es ist keine Korrektur nötig für die Phasenänderung an der Reflexionsschicht (so beim FABRY-PÉROT). Bei Unterbringung des Stufengitters in luftdichtem Gefäß (mit Quarzfenster) kann nach dessen Evakuierung die Vakuumwellenlänge direkt gemessen werden. (Nature 127. 816—17. 30/5. 1931. London-Strand, Kings-College, Wheatstone Lab.) BEUTLER.

K. Ruthardt, Spektralanalytische Untersuchungen. IX. Mitt. Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Strontium in Calcium. (VIII. vgl. C. 1929. II. 1438.) Vf. untersucht den Sr- u. Ba-Geh. von Calciumsalzslgg. im Konz.-Bereich von 0,4 bis

0,01 At.-%. Es wird das Funkenspektrum der Salzlsgg. aufgenommen u. mit einem registrierenden, lichtelektr. Photometer ausgemessen. Die Methode gestattet Verunreinigungen des Ca durch Sr nachzuweisen, die chem. nicht mehr auffindbar waren, aber bedeutsam für die At.-Gew.-Best. des Ca sind (vgl. HÖNIGSCHMIDT u. KEMPTER, C. 1931. II. 543). Mit der angewandten Methode konnte in Calciumsalzlsgg. ein Bariumgeh. von 0,001 At.-% nachgewiesen werden. Will man die Empfindlichkeit des Sr-Nachweises in Ca-Salzlsgg. noch steigern, so muß man berücksichtigen, daß bei genügender Schwärzung der Sr-Linie (4073) die Ca-Linien (4283, 4289, 4299) bereits überbelichtet sind. In diesen u. ähnlichen Fällen, wo die Vergleichslinien verhältnismäßig weit auseinanderliegen, gelingt es durch Einschaltung von Farbfilttern, die Ca-Linien zu schwächen u. so zum Ziele zu gelangen. Das gleiche Resultat erhält man unter Umständen durch Anwendung eines geeigneten Prismas, das selektiv absorbiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 15—23. 7/1. 1931. München, Physikal. Inst. d. Univ.)

BRISKE.

W. Gerlach und E. Schweitzer, *Spektralanalytische Untersuchungen zur chemischen Mikroanalyse*. X. Mitt. *Die Verwendung von Hochfrequenz zur Funken-erzeugung; der quantitative Nachweis kleinster Quecksilbermengen*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Für die Zwecke der Mikroanalyse wird an Stelle der bisher üblichen Anregung der Spektren durch kondensierten Funken, eine Hochfrequenzfunkenanregung benutzt. Während bei der n. kondensierten Entladung verhältnismäßig große Teilchen des Elektrodenmaterials abgerissen werden, ohne vollkommen zu verdampfen u. dadurch zur Lichtemission beizutragen, ist die Ausnutzung des verdampfenden Materials bei der Leuchterregung im Hochfrequenzfunken viel besser. Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz (auf einem Filter) durch eine Glas- bzw. Quarzplatte von dem metall. Pol getrennt werden kann u. somit die sonst hauptsächlich stattfindende Anregung des Spektrums der Unterlage, sowie die Verkohlend des Filters vermieden wird. Vff. konnten mit ihrer Methode Quecksilbermengen von weniger als 0,004 mg nachweisen, wobei die Lichtstärke des Spektrogrammen berücksichtigt werden muß. Die erreichbare Genauigkeit des Verf. ist $\pm 25\%$, also kleiner als bei der gewöhnlichen quantitativen Analyse homogener Metallteilchen, bei der mit einem Fehler von $\pm 10\%$ der Absolutmenge der Verunreinigung oder des Zusatzes gerechnet wird. — Eine noch höhere Empfindlichkeit erhält man durch elektrolyt. Ndd. von Metallen auf dünne Folien (Zinn), die dann mit dem Hochfrequenzfunken abgefunkt werden. Hier erreicht man eine Genauigkeit von $\pm 10\%$. Auf die Best. von Hg angewendet, konnte man so noch Mengen von $< 7 \cdot 10^{-8}$ g nachweisen. — Da bei der Hochfrequenzmethode die zu untersuchende Substanz nicht direkt mit dem Metall in Berührung kommen muß, so kann man mit ihr auch Fl. untersuchen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 255—68. 17/1. 1931. München, Physikal. Inst. d. Univ. u. Frankfurt a. M.-Höchst, Physikal. Lab. d. I. G. Farbwerke.) BRISKE.

Horst Lucas, *Über die Intensitätsverhältnisse in den Spektren von Alkaligemischen und die Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse dieser Elemente*. Bei der quantitativen Spektralanalyse von K-Na-Gemischen ist das Verf. von GERLACH u. SCHWEITZER (vorst. Ref.), bei dem die Gleichheit zweier Linien als Charakteristikum für ein bestimmtes Mischungsverhältnis gewählt wird, wegen der Linienarmut der beiden Spektren nicht anwendbar. Vf. hat deshalb versucht, auf der photometr. Messung des Intensitätsverhältnisses von Spektrallinien eine quantitative Spektralanalyse von K u. Na aufzubauen. Als Lichtquellen dienten der elektr. Lichtbogen (wobei das Salzgemisch in eine Bohrung der positiven Kohle eingestampft wurde) u. das Funkenspektrum, wobei der Funke zwischen zwei Flüssigkeitstropfen übersprang, die an den Enden zweier Capillaren entstanden. Im Lichtbogen ergab sich, daß nicht nur die Intensität, sondern auch das Verhältnis der Intensitäten von K- u. Na-Linien vom Ort der Emission abhängt. In der Mitte, also am Ort niedriger Temp. u. kleiner Feldstärke überwiegt das Spektrum des K. — Im Lichtbogen gibt das Intensitätsverhältnis der K- u. Na-Linien ein Maß für die Konz.; sorgt man dafür, daß nur Aufnahmen mit gleicher Anregung verglichen werden, so läßt sich eine Genauigkeit von ca. 20% erreichen; die gleiche Genauigkeit läßt sich im Spektrum des zwischen Salzlsgg. überspringenden Funkens erreichen. Die Bogenlänge betrug 2,5 cm bei 50 V. u. 6 Amp.; um ein Maß für die Genauigkeit der Intensitätsmessung zu haben, wurde das (von den Anregungsbedingungen weitgehend unabhängige) Intensitätsverhältnis von Dubletts gemessen, das sich in 34 Aufnahmen innerhalb der Meßgenauigkeit = 2 ergab. — Da im Funkenspektrum die Linien der Nebenserien fast ganz fehlen, wurde, um quanti-

tative Anhaltspunkte zu gewinnen, das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien 5895 Å zum zweiten Gliede der ersten Nebenserie $2^2 P_{1/2} - 4^2 D = 5688 \text{ Å}$ von Na gemessen; die Resonanzlinien wurden dabei durch ein mittels Kathodenzerstäubung hergestelltes Pt-Filter geschwächt. Es ergab sich für das Intensitätsverhältnis im Bogen 5 u. im Funken 500; im Funken tritt also die Intensität der Nebenserie äußerst stark zurück. Ob diese Tatsache auf den verschiedenen Anregungsbedingungen beruht oder ob im Bogen wegen des dichterem Dampfes eine größere Schwächung der Resonanzlinien durch Selbstabsorption eintritt, ist nicht zu entscheiden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 321—37. 7/2. 1931. Jena, Physikal. Inst.) HARTNER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Viktor Kurelec, *Über die neuen Methoden zur Bestimmung kleinster Jodmengen.* Es werden die Methoden von FELLEBERG, PFEIFFER u. SCHWAIBOLD nachgeprüft u. genauere Vorschriften gegeben. Die FELLEBERG'sche Methode ist allgemein anwendbar u. sehr geeignet zur Ausführung von Analysenreihen. SCHWAIBOLD's Methode ist angezeigt bei geringeren Stoffmengen mit größerem J-Geh. (z. B. Schilddrüse). Die Methode von PFEIFFER ist zur Unters. von fl. Stoffen die geeignetste, weil die Trocknung nicht vollkommen sein muß; die Abänderungen von GLIMM u. ISENBRUCH sind bei genügender Vorsicht überflüssig. (Magyar Chem. Folyóirat 37. 93—103. Mai 1931.) SAILER,

Friedrich L. Hahn, *Die Bestimmung von Jodid neben Bromid und Chlorid.* (Vgl. C. 1931. I. 434.) Anknüpfend an eigene Arbeiten (C. 1927. I. 1045) u. eine Veröffentlichung von GORBATSCHEW u. KASSATKINA (C. 1929. II. 1579) untersuchen Vff. die Frage, ob der bei der potentiometr. Jodtitration mit Permanganat (in Ggw. von Brom u. Chlor) auftretende zweite Potentialsprung — beim Verbrauch von 2 Äquivalenten KMnO_4 auf 1 Mol. Jodid — tatsächlich den Endpunkt der Titration richtig anzeigt. Dieser Punkt kann durch Zugabe von etwas Chlf. oder CCl_4 auch ohne Potentiometer gefaßt werden. Die Lösungsmm. nehmen bis zum Verbrauch von 1 Äquivalent Permanganat auf 1 Mol. Jodid, das freiwerdende Jod auf u. färben sich dadurch ständig dunkler. Durch weiteren Permanganatzusatz tritt (durch Oxydation) allmählich Entfärbung auf; die bei einem Verhältnis von 2 Äquivalenten KMnO_4 : 1 Mol. Jodid vollständig wird. Vff. untersuchen nun, ob die Umsetzung zwischen Chlor u. Jod zu Chlorjod gegenüber der Rk. zwischen Chlor u. Bromid zu Brom u. Chlorid so stark begünstigt ist, daß die Entfärbung tatsächlich stets am richtigen Punkt eintritt. Die Messungen ergaben, daß bei der potentiometr. Best. der erste Potentialsprung durch Zusatz von CCl_4 wesentlich empfindlicher wird; der zweite Sprung jedoch läßt sich nur ohne Zusatz eines Jodlösungsm. erfassen. Es folgt daraus, daß, wenn auf 1 Mol. Jodid nicht mehr als 10 Moll. Bromid vorhanden sind, zweckmäßig unter Tetrachlorkohlenstoffzugabe bis zum 1. Wendepunkt titriert wird. Bei höheren Bromüberschüssen hängt es von den Eigg. des benutzten Potentiometers ab, welche Methode vorzuziehen ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 75—82. 7/1. 1931. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BRIS.

N. Joassart und **Edm. Leclerc**, *Elektrometrische Titration von Zink.* Vff. behandeln die theoret. Vorgänge der seinerzeit beschriebenen (C. 1930. II. 1888) Methode. Die Potentialunterschiede zwischen der Kohle- bzw. Platinelektrode u. einer Calomel-Bezugselektrode werden eingehend untersucht. Während die klass. Methode nach ERICH MÜLLER die Anwesenheit von NH_4Cl ablehnt, haben Vff. damit gute Ergebnisse erzielt. Sie führen das auf Anwendung der Kohlelektrode u. auf die größere Zulaufgeschwindigkeit der Titrierlg. zurück. Kurven u. Tabellen im Original. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 169—72. März 1931. Lüttich, Univ.) ECKSTEIN.

Richard Rosendahl, *Über die Schnellbestimmung von Zink in Messinglegierungen.* Gegenüber den Angaben von ALTMANN'SBERGER (C. 1931. II. 94) wird betont, daß HNO_3 bei der Cu-Best. mit Thiosulfat keine unerwünschte Zers. von KJ bewirkt, auch verd. H_2SO_4 oder HCl dürften anwendbar sein. (Chem.-Ztg. 55. 260—61. 4/4. 1931.) R. K. MÜLLER.

K. Altmann'sberger, *Über die Schnellbestimmung von Zink in Messinglegierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Zusatz von NH_3 hat bei der Cu-Best. mit Thiosulfat nur den Zweck, die freien Stickoxyde zu zerstören, Essigsäure wird zugesetzt, um das beim Kochen ausgeschiedene bas. Cu-Salz zu lösen, nicht um HNO_3 in Freiheit zu setzen. (Chem.-Ztg. 55. 261. 4/4. 1931.) R. K. MÜLLER.

W. Orlik, *Über die Schnellbestimmung von Zink in Messinglegierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Rhodan-KJ-Methode, deren Vorzüge hervorgehoben werden,

kann statt KSCN auch NH_4SCN verwendet werden. (Chem. Ztg. 55. 261. 4/4. 1931.) R. K. MÜLLER.

Karl Fabich, *Feststellung des Alkali gehaltes in Calciumcarbonat für die Alkalienbestimmung in Silicatgesteinen*. Die Prüfung des CaCO_3 auf etwaigen Geh. an Alkalien nach der Methode von MERCK durch Auskochen von 5 g mit W. genügt nicht, da man nur den 10. bis 20. Teil der wirklich vorhandenen Menge findet. Die reinsten Handelsorten enthielten nach der Prüfung nach der Methode von LAWRENCE SMITH in 4 g zwischen 0,00045 u. 0,0316 g Alkalien. Die reinste Sorte ist „Kahlbaum zur Silicat-analyse.“ (Verhandl. geol. Bundesanstalt 1930. 241—43.) ENSZLIN.

E. Dittler und H. Hueber, *Über eine neue Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Wasser- und Kohlensäuremengen in Silicaten*. Vff. benutzen die von LINDNER (C. 1925. II. 1474) für die Zwecke der organ. Elementaranalyse ausgearbeitete Methode der W.-Best. mittels α -Naphthylloxylchlorphosphins für Mineralanalysen. Die vorhandenen Methoden, die im Gegensatz zur neuen maßanalyt. Methode, gravimetr. arbeiten, werden eingehend krit. betrachtet. Der Wert der neuen Methode wird durch vergleichende Messungen an Glimmer (2—8% W.) u. Epidoten (0,09—3% W.), die nach der — etwas modifizierten — PENFIELDSchen, nach der DITTRICH-EITELSchen u. nach der LINDNERSchen Methode ausgeführt wurden, dargelegt. Im Gegensatz zu den beiden ersten Methoden, bei denen die Einwaagen 1,0 g betragen, benötigt man zu dem neuen Verf. nur 0,2 g zur Erzielung der gleichen Genauigkeit. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 41—59. 7/1. 1931. Wien, Mineralog. Inst. d. Univ.) BRISKE.

Organische Substanzen.

I. M. Korenman, *Tropfreaktionen einiger organischer Verbindungen*. R k k. a r o m a t. A m i n e. *Anilin*: Man gibt auf Filtrierpapier 1 Tropfen gesätt. Chlorkalklg. u. 1 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. Bei Ggw. von Anilin Bldg. eines violettblauen Fleckes, der in Braunrot übergeht. Bei stark verd. Anilinsalzlsg. ist nur vorübergehende Blaufärbung zu sehen. Empfindlichkeit $1 \mu\text{g}$ (= 0,000001 g). Taucht man den Papierstreifen nach Verschwinden der Blaufärbung in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Dampf, so erscheint eine schnell verschwindende braunrote bzw. Rosafärbung. Empfindlichkeit $0,25 \mu\text{g}$ Anilin. — *Benzidin* gibt in essigsaurer Lsg. mit Chlorkalk einen blauen Fleck. Empfindlichkeit $0,02 \mu\text{g}$. Wird das Papier erst mit Benzidinlg., dann mit Chlorkalk benetzt, so bildet sich ein oranger Fleck mit blauem Ring. Überschüssiger Chlorkalk färbt den ganzen Fleck orange bis gelb. — *Sulfanilsäure* gibt mit Chlorkalk keine Färbung, bei nachträglicher Einw. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Dampf erscheint ein rosaroter Fleck. Empfindlichkeit $0,7 \mu\text{g}$. — Gibt man auf Papier je 1 Tropfen Anilinsalz, Chlorkalklg. u. wss. Phenol u. läßt NH_3 -Dampf einwirken, so färbt sich der Rand des feuchten Flecks blau—blaugrün. Empfindlichkeit $0,75 \mu\text{g}$ Anilinsulfat u. $1,5 \mu\text{g}$ Sulfanilsäure. Benzidin zeigt die Rk. nicht. — *Sulfanilsäure*: 1. Der Papierstreifen wird mit je 1 Tropfen Sulfanilsäurelg., α -Naphthylamin in Essigsäure u. NaNO_2 versetzt; die Mitte erscheint gelbbraun, der Rand rot; wird die Rk. mit α -Naphthylamin in HCl u. Stickoxyden (aus NaNO_2 u. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) ausgeführt, so färbt sich der ganze Fleck rot. Empfindlichkeit $0,1 \mu\text{g}$. Anilin stört nicht. 2. Das mit 1 Tropfen Sulfanilsäure benetzte Papier wird mit Stickoxyden behandelt u. mit alk. α -Naphthol benetzt; Kirschrote Färbung. Empfindlichkeit $0,02 \mu\text{g}$. Anilin gibt dabei eine orange bis rote Färbung. Empfindlichkeit $0,05 \mu\text{g}$ Anilinsulfat. — *Diphenylamin*: 1 Tropfen alk. Diphenylaminlg., 1 Tropfen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + verd. H_2SO_4 erzeugt auf Filtrierpapier sofortige Blaufärbung. Empfindlichkeit $0,1 \mu\text{g}$. Anilin gibt ebenfalls Blaufärbung, aber erst nach einigen Minuten. Benzidin stört nicht. — *Benzidin*: 1. 1 Tropfen essigsaurer Lsg. u. 1 Tropfen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ergibt einen tiefblauen Fleck auf Papier. Empfindlichkeit $0,05 \mu\text{g}$; verd. Mineralsäuren entfärben den Fleck. Br-Dampf u. Stickoxyde geben ebenfalls Blaufärbung, die bei überschüssigem Br in rotbraun, bei überschüssigem Stickoxyd in gelb übergeht. 2. Das Papier wird mit je 1 Tropfen verd. CuSO_4 , essigsaurer Benzidinlg. u. KCN benetzt; Blaufärbung, Empfindlichkeit $0,1 \mu\text{g}$. Anilin stört nicht. 3. Auf einen Tropfen AuCl_3 (1:100) auf Papier gibt man einen Tropfen Benzidin in Essigsäure; der Rand färbt sich blau, die Mitte braun bis rötlich. Empfindlichkeit $0,0075 \mu\text{g}$ Benzidin. *Diphenylamin* gibt dabei eine grüne Färbung, in Blau u. Violett übergehend (Empfindlichkeit $0,075 \mu\text{g}$); *Phenylhydrazin* eine Violett färbung (Empfindlichkeit $0,05 \mu\text{g}$); α -Naphthylamin eine Blaufärbung, *Anilin* u. β -Naphthylamin in konz. Lsg. einen braunen Fleck. — α -Naphthylamin: 1. 1 Tropfen der HCl -Lsg. u. 1 Tropfen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + verd. H_2SO_4 gibt auf Papier einen rosavioletten, schließlich

blauen Fleck. Empfindlichkeit 0,3 μg . β -Naphthylamin gibt erst nach einigen Minuten eine graugrüne Färbung u. stört die Rk. nicht. Diphenylamin gibt sofortige Blaufärbung. 2. 1 Tropfen HCl-Lsg. u. 1 Tropfen Sulfanilsäure + NaNO_2 in wenig W.: violetter Fleck. Empfindlichkeit 0,02 μg α -Naphthylamin. β -Naphthylamin gibt nur einen gelben Fleck. — β -Naphthylamin: Das mit je 1 Tropfen Hydrochlorid u. Essigsäure benetzte Papier wird mit Furfuroldampf behandelt bzw. mit 1 Tropfen Furfuröl in konz. Essigsäure benetzt: blauviolette Färbung. Empfindlichkeit 0,3 μg , α -Naphthylamin stört nicht. — *Phenylhydrazin*: Man gibt auf Papier je 1 Tropfen gesätt. NH_4 -Molybdat, H_2SO_4 (1:5) u. Phenylhydrazin-HCl u. behandelt mit NH_3 -Dampf: grünblauer bis blauer Fleck. Empfindlichkeit 0,1 μg . — *Pyridin*: Je 1 Tropfen Pyridinlg., Anilin u. konz. Lsg. von KCN + Br geben auf Papier eine gelbe, dann rotviolette Färbung. Empfindlichkeit 0,1 μg .

R k k. v o n A l d e h y d e n. CH_2O : 1. Man gibt auf mit 1 Tropfen CH_2O benetztes Papier einige Körner Phenylhydrazin-HCl, benetzt mit 1 Tropfen Nitroprussid-Na u. den Rand mit konz. NaOH; in Ggw. von CH_2O erscheint eine blaue, rasch verschwindende Färbung. Empfindlichkeit 0,1 μg . 2. Der durch 1 Tropfen Lsg. erzeugte Fleck auf Papier wird mit pulverigem Phenylhydrazin-HCl überschüttet, mit 1 Tropfen 5%ig. $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. 1 Tropfen konz. HCl benetzt: rosaviolette Färbung. Das Papier darf weder Fe, noch Cu enthalten. Empfindlichkeit 0,04 μg CH_2O . 3. 1 Tropfen CH_2O auf Papier gibt mit 1 Tropfen Phloroglucin u. NaOH Braunrotfärbung. Empfindlichkeit 0,03 μg . — $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$: 1. Man tropft auf Filtrierpapier die Lsg., Piperidin u. Nitroprussid-Na. Der Rand färbt sich blau, die Mitte gelb. Empfindlichkeit 0,4 μg . Aceton gibt Rosafärbung. 2. Je 1 Tropfen Aldehydsg., Nitroprussid-Na u. NaOH auf Papier: braunrote, durch $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ verschwindende, wenig charakterist. Färbung. 3. Ein Körnchen Phenylhydrazin-HCl wird auf Papier mit je 1 Tropfen Aldehydsg., Diazobenzolsulfosäure (1 Teil 0,7%ig. NaNO_2 u. 4 Teile einer Lsg. von 1 g Sulfanilsäure in 150 g W. u. 50 g 5-n. HCl) u. NaOH versetzt; verschwindende orangerote Färbung. CH_2O gibt einen violetten Fleck. — *Furfuröl*: Beim Auftropfen der Lsg. u. von Anilin in 80%ig. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ auf Papier erscheint Rotfärbung. Empfindlichkeit 0,05 μg . Mit Benzidin erhält man einen blauen, mit β -Naphthylamin in Essigsäure einen violetten Fleck. — *Vanillin*. 1 Tropfen der alkoh. Lsg. u. 1 Tropfen Phloroglucin-HCl erzeugt auf Papier eine orange, schließlich rote Färbung. Empfindlichkeit 1 μg . (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 508—10. 1931. Odessa.) SCHÖNFELD.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Martin Odin, *Bestimmung kleiner Phosphormengen mittels Titration*. Vf. fällt den P (Gesamt-P, säurelöslichen P u. Lipoid-P) des Blutes oder des Liquor cerebrospinalis nach einer der üblichen Methoden als Phosphorammoniummolybdat, das titrimetr. bestimmt wird. Die bei diesem Verf. auftretenden bekannten Schwierigkeiten werden durch folgenden Kunstgriff überwunden: das Auswaschen des P-Nd. geschieht so, daß der im Kolben befindliche Nd. nach Suspension in eiskaltem W. von der Waschl. durch ein Glasrohr von 6 bis 8 mm Durchmesser befreit wird, an dessen einem Ende ein gehärtetes, am Rande paraffiniertes Filter (Abbildung im Original) von 2 cm Durchmesser mittels Kautschukring befestigt u. dessen anderes Ende mit der W.-Strahlpumpe verbunden ist. Die einfache Methode gewährleistet schnelles Filtrieren u. restlose Entfernung der Säure aus Nd. u. Filter. Sie ermöglicht die exakte Best. von 0,015 bis 0,5 mg P in biol. Fll. (Acta Paediatrica 9. 392—404. 1930. Lund, Pediatric Clinic. Sep.) PANTKE.

L. Brull, *Bestimmung des Calciums im Serum*. Vf. kommt an Hand von mehreren Hundert von Ca-Best. im Serum zu folgenden Ergebnissen: Serum kann ohne Änderung des Ca-Wertes 2—3 Tage im Eisschrank aufbewahrt werden. Die Ca-Werte nach der direkten Methode, nach der Enteiweißung des Serums mittels Trichloressigsäure u. nach vorsichtiger, langsamer Veraschung des Serums im elektr. Ofen stimmen überein. Die gegenüber der Norm verdreifachte bis vervierfachte Phosphatmenge u. die verdoppelte bis verdreifachte Mg-Menge sind auf die direkte Ca-Best. ohne Einfluß. Bei den Best. war ein Unterschied zwischen menschlichem Serum, Hundeserum u. Kaninchenserum nicht vorhanden. Schwach hämolyt. Serum kann ebenfalls nach der direkten Methode verarbeitet werden. Stärker hämolyt. Serum ist zu veraschen; aus der Asche ist das Fe vor Beginn der Ca-Best. zu entfernen. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 466—69. April 1931. Lüttich, Univ., Lab. de la Clin. Med.) PANTKE.

Pietro Rondoni, *Über die Fällung der Harnsäure bei alkalischer Reaktion*. Harnsäure wird aus schwach alkal. Lsg. durch Na-Phosphat ausgefällt. Ggw. von K⁺ verhindert die Ausfällung, desgleichen Guanidin, welches lösend wirkt. Pepton in hoher Konz. wirkt hindernd, in kleiner Konz. fördernd auf die Ausfällung in Ggw. von NaCl. In alkal. Lsg. verhindert es die Ausfällung durch Phosphat. (Biochimica Terapica speriment. 17. 39—50. 1930. Mailand.) GRIMME.

Angelo Allodi und Giuseppe Palomba, *Über die quantitative Bestimmung von Koffeinen*. Fäkaltagemenge bei 45—50° zur Gewichtskonstanz trocken, 2—5 g der getrockneten M. dreimal mit je 25 ccm absol. A. bei 60—70° ausziehen, Rückstand noch einige Male mit w. Ä. behandeln, vereinigte Lsgg. abdampfen u. Rückstand mit 50 ccm Ä. aufnehmen. 10 ccm Filtrat mit 1/20-n. alkoh. NaOH titrieren. (ccm NaOH × 0,0284): 4 = g Buttersäure. — Restl. 40 ccm Filtrat im Scheidetrichter mit NaOH alkalisieren, mit HCl neutralisieren u. äther. Fl. abdampfen. Rückstand Neutralfett, Fettsäure u. Unverseifbares. Ev. vorhandene Seifen befinden sich im Rückstand der ersten A.-Behandlung. (Clinica Medica Italiana 60. 15 Seiten. 1929. Turin. Sep.) GRI.

L. Lematte, G. Boinot, E. Kahane und M. Kahane, *Bestimmung des Cholins und Acetylcholins. Ermittlung des Zersetzungskoeffizienten des Acetylcholins*. (Vgl. C. 1931. I. 1941.) Der Zersetzungsgrad von Acetylcholinchloridlsgg. läßt sich mit Hilfe von zwei Silico- bzw. Phosphorwolframatfällungen bestimmen. Die Fällungen werden wegen der relativ großen Löslichkeit der Phosphor- u. Silicowolframate des Cholins u. Acetylcholins in möglichst konz. Lsg. vorgenommen u. nicht mehr als unbedingt nötig ausgewaschen. Eine erste quantitative Fällung, welche das Acetylcholin u. Cholin enthält, wird nach dem Auswaschen verascht. Das Gewicht des Veraschungsrückstandes gibt durch Multiplikation mit 0,190 im Falle des Phosphorwolframates, u. mit 0,256 im Falle des Silicowolframates, die Gesamtmenge des in Bearbeitung genommenen Acetylcholinchlorids, entsprechend den Formeln $12\text{WO}_3 \cdot \text{PO}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{COCH}_3]_3$ für das Acetylcholinphosphorwolframat, $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3]_3$ für das Silicowolframat. Eine zweite, qualitativ vorgenommene Fällung wird nach dem Auswaschen bei 105° getrocknet, gewogen u. verascht. Da das Phosphor- u. das Silicowolframat des Cholins $12\text{WO}_3 \cdot \text{PO}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]_3$ u. $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_4 \cdot [\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]_3$, einen höheren Aschegeh. aufweisen als die Salze des unzersetzten Acetylcholins, so läßt sich aus dem Verhältnis des Trockengewichts zum Gewicht der Asche der Zersetzungsindex berechnen oder mit Hilfe einer graph. Darst. ablesen. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 13. 371—85. 1/4. 1931.) GUGGENHEIM.

Cyril Sidney Willis Grice, Sheffield, England, *Gasanalysenapparat zur Best. von CO in Grubengasen*. Durch eine mit Hand bediente Kolbenpumpe wird mit jedem Hub eine abgemessene Gasmenge in einen Behälter gedrückt, in dem das Gas zunächst durch eine CO₂ absorbierende u. dann durch eine CO oxydierende Schicht strömt. Hierauf durchstreicht das Gas eine Lsg., die eine bestimmte Menge CO₂ absorbierender Substanz u. einen Farbindicator enthält, der anzeigt, wann freie CO₂ in der Lsg. auftritt. Die Zahl der Kolbenhübe, bei der der Farbenumschlag eingetreten ist, gibt ein Maß für den Geh. der Gase an CO. (E. P. 343 724 vom 7/2. 1930, ausg. 19/3. 1931.) GEISZLER.

Aktiebolaget Carba, Stockholm, übert. von: **Platen-Munters Refrigerating System** **Aktiebolag**, Stockholm, *Gasanalysenapparat*. Um eine schnellere Durchspülung der Zuleitungsorgane zu dem Analysenapp. zu erreichen, schaltet man zu dem Prüfgasstrom durch den Gasanalysenapp. einen 2. Gasstrom parallel, der durch eine mit einem Regelorgan versehene, im Nebenschluß zum Gasanalysenapp. befindliche Leitung geführt ist. Plötzliche Schwankungen in der Gaszus. werden auf diese Weise sehr schnell im Prüfapp. angezeigt. (E. P. 345 665 vom 14/12. 1929, ausg. 23/4. 1931. Schwed. Prior. 17/12. 1928.) GEISZLER.

Gardner L. Carter, Laboratory course in general chemistry. New York: Van Nostrand 1931. (173 S.) 8°. \$ 1.75.

C. Ainsworth Mitchell, Recent advances in analytical chemistry. Vol. 2. Inorganic chemistry. London: Churchill 1931. (466 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

A. Villiers, Tableaux d'analyse qualitative des sels par voie humide. 7. éd. Paris: G. Doin et Cie. 1931. (208 S.) Br.: 26 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Jaroslav Milbauer, *Technologie anorganischer Kolloide*. Zusammenfassender Bericht über Verff. u. Vorr. zur Herst. anorgan. Kolloide. (Chemický Obzor 6. 53—59. 31/3. 1931.) MAUTNER.

Karl Kutzner, *Trennen fester und flüssiger Stoffe*. I. Ein Rundblick über die zum Abscheiden fester Körper aus Flüssigkeiten benutzten Methoden und ihre apparative Gestaltung. Vf. gibt eine eingehende Übersicht über die Methoden der Filtration, die Filtermedien u. Filterapparate, insbesondere verschiedene Systeme von Druck- u. von Vakuumfiltern, Siebschleudern u. verschiedene Ablagerungsfiltersysteme; im Gegensatz zu der auf Unterschieden der Teilchengröße beruhenden Filtration stehen die Trennungsmethoden nach Unterschieden des spezif. Gewichtes, Dekantation u. Zentrifugieren, auch hier werden verschiedene App.-Typen, Klär- u. Filterzentrifugen, Eindicker u. Zentrifugen mit mechan. u. automat. Austragung besprochen. (Chem. Fabrik 4. 225—33. 249—50. 265—66. 279—81. 24/6. 1931.) R. K. MÜLLER.

J. P. M. van Gilse und **P. J. H. van Ginneken**, *Studien über Filtration*. IV. (III. vgl. C. 1931. I. 3707.) Filtrationsverss. durch eine Schicht von Carboraffin ergeben für dieses Material in der im III. Teil mitgeteilten Formel die Werte $c = 0,484$, $k = 0,730$. Für Norit wird $c = 0,103$, $k = 0,313$, für Nobrac $c = 0,287$, $k = 0,590$ gefunden. Die Werte $r_1 + r_2$ ändern sich in allen Fällen linear mit dem Druckabfall. Die Formel $(1/A) (dV/d\Theta) = P/(c + kP)\delta$ läßt sich auch auf Verss. mit einer Laboratoriumsfilterpresse anwenden. Anschließend werden die Arbeiten anderer Autoren krit. besprochen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 95—100. 20/3. 1931. Roosendaal, Zuckerraffinerie, Bergen-op-Zoom, Zuckerraffinerie, Delft, Techn. Hochschule.) R. K. MÜLLER.

A. F. H. Knowles, *Gastrocknung mit Glycerin*. Beschreibung zweier Anlagen. Absorption von ca. 60% des im Gas enthaltenen W.-Dampfes mit 75%ig. Glycerin, das nach Erreichen einer Konz. von 55% durch Vakuumdest. regeneriert wird. Dampfdruckkurven für Mischungen von Glycerin, W. u. CaCl_2 . (Gas Journ. 194. 347—49. Gas World 94. 482—83. 6/5. 1931. London.) SCHUSTER.

L. Girardville, *Über die Verteilung (Beförderung und Speicherung) der verdichteten und durch Kälte verflüssigten Gase*. Ableitung der rechner. Grundlagen mittels der Gleichung von VAN DER WAALS. Verwendung der Gase besonders als Motortreibstoff. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 329—34. März 1931.) SCHUSTER.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektrischen Reinigung heißer Gase*. Die Gase werden vor der elektr. Reinigung zunächst durch Abkühlung unter den Taupunkt in nichtionisierten Zustand übergeführt u. in üblicher Weise getrocknet, ohne daß hierbei eine Ionisierung eintritt. (Russ. P. 17 204 vom 10/9. 1926, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 5/1/1921.) RICHTER.

A. I. Beidarian, U. S. S. R. (Erfinder: **K. I. Beidarian**), *Vorrichtung zur elektrischen Entstaubung von Gasen*. Die Nd.-Elektrode der Vorr. besteht aus einem rotierenden Netz, welches gegenüber dem Gasstrom so angeordnet ist, daß jeweils nur ein Teil des Netzes als Nd.-Elektrode wirkt, während der andere Teil von dem abgeschiedenen Staub befreit wird. Die Vorr. ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (Russ. P. 17 205 vom 5/2. 1926, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

L. M. Mandrik und **R. T. Makuki**, U. S. S. R., *Vorrichtung zum Eindampfen und Krystallisieren von Lösungen*. Die Vorr. besteht aus einem zylind. Gefäß, welches durch eine Wand in zwei kommunizierende Kammern unterteilt ist. Die eine Kammer enthält Heizkörper, während die zweite mit einem Kühlorgan versehen ist. Die in der zweiten Kammer sich bildenden Krystalle werden durch die Zirkulation der Lsg. ausgeschieden u. aus dem Gefäß entfernt. Die Vorr. ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (Russ. P. 16 192 vom 26/3. 1926 u. 18/4. 1928, ausg. 31/8. 1930.) RICHTER.

Selden Research & Engineering Corp., übert. von: **Christian J. Schwindt**, Pittsburgh, Pennsylvanien, *Gewinnung von feinkrystallinen organischen Stoffen aus grobkrystallisierten Stoffen*, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Anthrachinon u. β -Naphthol, mittels Zerkleinerung zwischen weichen Preßflächen oder durch Auswalzen zu einer dünnen Schicht. (A. P. 1 806 715 vom 27/9. 1930, ausg. 26/5. 1931.) M. F. MÜ.

A. W. Talanow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Wärmeisoliermassen*. Mechan. gereinigte Scherben werden mit einer Ätzkalklsg. bei n. Druck behandelt u. nach Zusatz von Wasserglas oder Kalkseife oder Kunstharzen gepreßt u. geformt. (Russ. P. 17 733 vom 28/8. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

A. W. Talanow und **I. F. Krotow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Wärmeisoliermassen*. Man vermischt Leinschäben mit Goudron u. behandelt die Mischung mit Alkalien unter Druck. Die erhaltene M. wird mit Wasserglas vermischt u. in Formen gepreßt. (Russ. P. 2153 vom 12/2. 1924, ausg. 31/1. 1927.) RICHTER.

A. W. Talanow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Wärmeisoliermassen*. Die Abfälle von Schlagmaschinen werden mit Leinschäben vermischt u. darauf nach dem Verf. des Russ. P. 2153 behandelt. (Russ. P. 17 734 vom 3/1. 1929, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 2153; vgl. vorst. Ref.) RICHTER.

Eduard Dyckerhoff, Schloß Blumenau bei Wunstorf, Hannover, *Verfahren zur Behandlung von Torf und ähnlichem Isoliermaterial*. Um Torf oder Torfplatten schwelfest zu machen, werden sie in rohem oder getrocknetem Zustande mit Lsgg. von phosphoriger Säure oder deren Salzen unter Druck gekocht. Der lose Torf wird nach der Kochbehandlung in Formen, z. B. zu Platten, gepreßt. Sie dienen zur Wärmeisolierung. (E. P. 339 067 vom 30/10. 1929, ausg. 24/12. 1930.) GRÄGER.

Perfect Anti-Freeze Co., Colorado, übert. von: **Julius G. Collins**, Kansas City, Kansas, *Kühlflüssigkeit* für Kühlsysteme von Verbrennungsmotoren, bestehend aus W., NaCl, Glucose u. gegebenenfalls Glycerin, z. B. Lsg. gleicher Mengen NaCl u. Glucose in W. (A. P. 1 776 181 vom 23/10. 1926, ausg. 16/9. 1930. Can. P. 279 520 vom 20/12. 1926, ausg. 24/4. 1928.) JOHAW.

Gesellschaft für Kältechemie G. m. b. H., übert. von: **Georg Reinhart jr.**, München, *Kühlsole*, bestehend aus techn. CaCl₂, zu dem soviel AlCl₃ gegeben wird, daß die Sole neutral reagiert. Beispiel 1000 l W., 500 kg CaCl₂, 5 kg AlCl₃. (A. P. 1 768 632 vom 3/10. 1928, ausg. 1/7. 1930. D. Prior. 17/11. 1927.) JOHAW.

Robert Medinger, Neufeld, Österreich, *Kühlsole*, bestehend aus einer Salzlsg., der zwecks Korrosionsverhinderung, insbesondere der Eisenteile der Kühlanlage, organ. Nitroverbb. zugesetzt werden, z. B. *Pikrinsäure*. (Oe. P. 121 988 vom 30/9. 1929, ausg. 25/3. 1931.) JOHAW.

Dechema-Monographien. Nr. 13—37. Hrsg.: Dt. Ges. f. chem. Apparatewesen e. V. Bd. 3. Berlin: Verl. Chemie [Komm.: Haessel Comm. Gesch. Leipzig] 1931. gr. 8°.

3. 12 Vorträge zum Thema: „Die Rationalisierung in d. chem. Fabrik“, geh. auf d. Hauptvers. d. Dechema in Frankfurt a. M. 1930. — 12 Demonstrationsvorträge, geh. auf d. Achema VI, Ausstellg. f. chem. Apparatewesen, Frankfurt a. M. 1930. (283 S.) nn. M. 12.50.

H. Gibert, *Notions de technologie*. T. I. (Métaux, bois, combustibles, arts mécaniques). Paris: Masson et Cie. 1931. (406 S.) Cart.: 22 fr.

H. Gibert, *Notions de technologie*. T. II. (Industries chimiques, alimentation, vêtement, industries diverses). Paris: Masson et Cie. 1931. Cart.: 20 fr.

III. Elektrotechnik.

H. D. Wilson, *Die Wirkung des Freilaufes auf die Akkumulatorenbatterien*. Es entsteht die Gefahr einer Überkompensierung des Ladeverlustes u. damit der den Akkumulator schädigenden Überladung. Die „HiLevel“-Batterie besitzt einen gegenüber der gewöhnlichen Type 4-mal größeren Wasserraum u. ist daher gegen Überladung weniger empfindlich. (Amer. Metal Market 38. Nr. 36. 3. 6/5. 1931.) KUTZELNIGG.

B. T. Barnes, *Von General Electric-Lampen Type S 1 mit Quarzgehäuse gestrahlte ultraviolette Energie*. Die Hauptlinien werden gemessen. Die Quarzlampen sind etwas kleiner als die Glaslampen, so daß bei n. Betrieb die Temp. des Hg-Poles in beiden Fällen etwa dieselbe ist trotz der geringeren Absorption des Quarzes im Ultrarot zwischen 2 und 4 μ . Der Intensitätsgewinn bei Verwendung von Quarz ist sogar größer als erwartet. Die Linien 2650 u. 2537 Å sind nahezu ebenso stark wie die um 3000 Å. (Physical Rev. [2] 37. 466. 15/2. 1931. Cleveland, Nela Park Lab.) SKALIKS.

G. A. Kirchhof, U. S. S. R., *Elektrolyseur*. Der Elektrolyseur ist mit einem porösen Diaphragma versehen, in dem ein Isolierrohr für die Achse eines Rührers angeordnet ist, wobei die Arme des Rührers zugleich als Elektrode dienen. Die Vorr.

ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (Russ. P. 16 654 vom 27/4. 1929, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

De Nordiske Fabriker, De-No-Fa A/S. und Carl Fredrik Holmboe, Oslo, *Elektrolysapparat*. Die zum Auffangen des Gases bestimmte Glocke ist elektr. isoliert von dem Elektrodenrahmen. Die Elektroden des einen Pols sind mit dem Rahmen metall. verbunden, während die Elektroden des anderen Pols davon isoliert sind. (N. P. 45 940 vom 22/6. 1927, ausg. 7/11. 1929.) DREWS.

M. A. Rabinowitsch, U. S. S. R., *Verfahren zur Ausscheidung von Eisen aus dem Hg bei der Elektrolyse mit Quecksilberkathoden*. Das aus der Zersetzungsvorr. fließende Hg wird über einen Elektromagneten geleitet u. das ausgeschiedene Eisen auf mechan. Wege entfernt. (Russ. P. 15 842 vom 18/1. 1929, ausg. 30/6. 1930.) RI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrisches Isoliermaterial*. Es werden Mischungen verwendet, die verschiedene Celluloseester von niedrigwertigen Fettsäuren enthalten. Als besonders günstig haben sich Mischungen von Essigsäure- u. Buttersäurecelluloseester erwiesen, die selbst nach Einw. von W. eine hohe elektr. Durchschlagsfestigkeit besitzen, ohne daß man Füllstoffe, wie Bitumen anzuwenden braucht. Man kann auch Gewebe mit den angegebenen Isoliermitteln tränken. (E. P. 348 129 vom 2/1. 1930, ausg. 4/6. 1931. D. Prior. 13/2. 1929.) GEISZLER.

International General Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Allgemeine Electricitäts-Ges.**, Berlin, *Isolierstoffe*. $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Al_2O_3 werden mit Lsgg. von Kaliumsilicat zum Brei oder mit festem Kaliumsilicat gemischt u. dann mit W. getränkt. Gegebenenfalls wird Asbest zugefügt. Die Erzeugnisse werden geformt u. so lange getrocknet, bis ihr Geh. an W. dem des natürlichen Glimmers entspricht. (E. P. 346 951 vom 19/3. 1930, ausg. 14/5. 1931. D. Prior. 21/3. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstmassen aus Polystyrol*. Man mischt pulverförmige Stoffe wie Ton, Gips, Lithopone, ZnO , MgO oder MgCO_3 , Glimmer, Sägemehl, Asbest oder Metallpulver mit Styrol oder dessen Homologen wie α -Methyl- α -phenyläthylen, oder p-Äthylstyrol oder unvollständig polymerisierten Styrolen, wie einer Lsg. von Styrol in Metastyrol, u. beendet danach die Polymerisation unter gleichzeitigem Formen. Die erhaltenen Massen können als Isolierstoffe für elektr. Zwecke verwendet werden. (E. P. 345 197 vom 7/11. 1929, ausg. 16/4. 1931.) PANKOW.

Willoughby Statham Smith, Benchams, **Henry Joseph Garnett** und **John Norman Dean**, Kent, *Isoliermaterial aus Balata und Guttapercha*. Zur Verbesserung der elektr. Eigg. werden alle Harze mit Ausnahme der *Albanharze* extrahiert. Man extrahiert z. B. Balataschnitzel bei 21° mit A., Methylalkohol oder bei 3° mit Aceton; hierbei werden vor allem die *Fluavilharze* entfernt. Vor oder nach dieser Behandlung kann das Material in PAe. gel. u. durch Absetzen u. Dekantieren von Verunreinigungen befreit werden. (E. P. 335 966 vom 6/6. 1929, ausg. 30/10. 1930. F. P. 701 368 vom 14/8. 1930, ausg. 16/3. 1931.) PANKOW.

Texas Co., New York, übert. von: **Walter Claypoole**, Forest Hills, V. St. A., *Imprägnieröl für elektrische Kabel*, bestehend aus 85—90% Mineralöl, 10—15% Harz u. 0,5% Kautschuk. Man erhitzt das Öl auf etwa 100°, setzt den Kautschuk in Form von *Latex* zu u. leitet CO_2 ein, bis alles W. verdampft ist, worauf das Harz in dem Öl gel. wird. Man erhält ein Öl mit einem elektr. Widerstand von 250—300 $\times 10^{10}$ Ohm je cem. (A. P. 1 807 060 vom 18/4. 1929, ausg. 26/5. 1931.) DERSIN.

Anacoda Wire and Cable Co., übert. von: **Joseph A. Kennedy**, Pawtucket, Rhode Island, V. St. A., *Wasserdichte Imprägnierung der Umspinnung von elektrischen Leitern*. Um ein besseres Eindringen der Imprägnierfl. — genannt sind Lsgg. von Asphalt in leichten KW-stoffen, wie Gasolin, Bzn. oder Petroleum — in das Gewebe zu erreichen, wird nicht das fertige Gewebe, sondern der Faden aus Papier oder Baumwolle vor dem Verweben imprägniert. Bei der Verarbeitung von Papierfäden trinkt man den Papierstreifen schon vor dem Verdrillen mit der wasserdicht machenden Fl. (A. P. 1 801 813 vom 4/10. 1928, ausg. 21/4. 1931.) GEISZLER.

Berliner Batterie-Fabrik G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Depolarisationskörpern mit Ableitungsstift für galvanische Elemente* unter Verwendung von Depolarisationsmasse mit einem Zusatz von isolierenden Klebemitteln, wie Harz o. dgl., dad. gek., daß der Depolarisationsmasse unter 5% eines Harzes, wie z. B. Cumaronharz, zugesetzt wird, dessen F. unterhalb der Temp. liegt, bei der der O_2 des Depolarisators zu entweichen beginnt, u. daß die Puppe mit dem eingefügten

Ableitungsstift kurze Zeit auf eine Temp. erhitzt wird, die über dem F. des Harzes u. unterhalb der Temp. liegt, bei der der O₂ des Depolarisators zu entweichen beginnt. — Eine Oxydation des Harzes soll vermieden werden. (D. R. P. 525 159 Kl. 21 b vom 23/9. 1928, ausg. 20/5. 1931.) GEISZLER.

Julius von Bosse, Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig, *Gasentladungsröhre*, gek. durch verchromte, vor Einbau entgaste Elektroden. — Da das Cr eine höhere Zerstäubungsspannung besitzt, als andere Metalle, wie z. B. Al, wird die Lebensdauer der Röhre verlängert. Durch die Entgasung vermeidet man das Auftreten mißfarbigen Lichtes. (D. R. P. 524 970 Kl. 21 g vom 7/4. 1927, ausg. 16/5. 1931.) GEISZLER.

Sirian Wire and Contact Co., Newark, New Jersey, übert. von: **Albert E. Mac Farland**, New Jersey, *Halte Draht für Glühfäden in Entladungsröhren*. Als Material für den Draht wird eine Legierung empfohlen, die aus 90% Mo, 5—9% W u. 1—5% Cr besteht. Die Legierung wird in bekannter Weise durch Sintern hergestellt. Sie besitzt auch bei hohen Temp. noch eine hohe Elastizitätsgrenze, so daß ein Durchhängen der Drähte vermieden wird. Außerdem läßt sie sich leicht gasfrei machen. (A. P. 1 800 691 vom 4/12. 1928, ausg. 14/4. 1931.) GEISZLER.

Standard Telephones and Cables Ltd., **George Lawton** und **William Hoghton Dearden**, London, *Magnetische Metalle*. Die Metalle Fe, Co, Ni, bzw. Legierungen von ihnen, werden in geschmolzenem Zustande mit etwas mehr als der zur Bindung des vorhandenen O₂ erforderlichen Menge Kohle vermischt u. die sauerstofffreien Erzeugnisse durch Glühen im Strome von H₂ von der überschüssigen Kohle befreit. Die Prodd. zeichnen sich durch hohe Anfangspermeabilität aus. (E. P. 346 788 vom 17/1. 1930, ausg. 14/5. 1931.) KÜHLING.

Harry F. Porter, Trenton, V. St. A., *Magnetische Legierungen*. Die Legierungen enthalten 3—10% Cu, 35—55% Ni, 35—55% Fe u. 0,1 bis höchstens 1% C. Sie werden durch Zusammenschmelzen von Mn, Mg oder beide enthaltenden Kupferlegierungen mit möglichst reinem Ni u. Fe erhalten. Mn u. Mg dienen zur Entschwefelung u. Reduktion. Die Legierungen besitzen hohe Permeabilität u. erleiden geringe Hystereseverluste. (A. PP. 1 803 353 u. 1 803 809 vom 20/1. 1927, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

D. R. Weedon, *Einige Abschnitte aus dem Wasserreinigungsproblem*. Beschreibung der W.-Enthärtung mit Permutit u. der mechan. Reinigung durch Filter. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 336—40. 25/5. 1931.) FRIEDEMANN.

R. Schmidt, *Das Wasser im Dampfkessel und seine Aufbereitung für Kesselspeisewecke*. VI. bespricht Kalk-Soda- u. Sodaenthärtung mit Kesselwasserrückführung. (Wasser u. Gas 21. 802—03. 15/5. 1931. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Karl Morawe, *Phosphate zur Wasserbehandlung im Kesselbetriebe*. Der Zusatz von Phosphaten soll nicht zu unbehandeltem Speisewasser wegen der damit verbundenen starken Schlamm bildg. im Kessel, auch nicht als Ersatz für die üblichen Fällmittel in Wasserreinigern wegen der weitaus höheren Betriebskosten, sondern nur zu weitgehend enthärtetem W. zum Zweck der Nachbehandlung im Kessel erfolgen. (Wärme 54. 412—14. 30/5. 1931. Berlin.) MANZ.

Franz Hoecht, *Die Kesselspeisewasserenthärtung mit Trinatriumphosphat*. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen mit der Aufbereitung eines weichen bis mittelharten Speisewassers mit Na₃PO₄. Solange alter Kesselstein vorhanden ist bzw. aufgel. wird, ist mehr Na₃PO₄ erforderlich u. es muß für genügendes Abschlämmen u. für Überwachung der Alkalität des Kesselwassers gesorgt werden. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 71. 649—50. 6/6. 1931.) MANZ.

A. Goldberg und **Elfriede Röttger**, *Zur Beschaffung von Ätznatron bzw. Natronlauge im Handel und zur Dosierung der Natronlauge in der Kesselspeisewasserpflege*. Es werden die Herst., die Handelssorten von Ätznatron u. ihre Bewertung, die zweckmäßige Handhabung u. App. für das Auflösen von Ätznatron zum Enthärten von W. besprochen. (Wärme 54. 421—26. 30/5. 1931. Chemnitz.) MANZ.

Morris M. Cohn, *Der Betrieb von Rieselfiltern*. Teil I. Es werden Aufbau u. Betriebserfahrungen mit Rieselfiltern für Abwasserreinigung besprochen. (Water Works Sewerage 78. 121—23. Mai 1931. Schenectady, N. Y., Departement of Public Works.) MANZ.

R. D. Scott, *Anwendung der Brommethode zur Bestimmung von Phenol und Kresolen*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. von Phenol u. Kresolen in Abwässern, dad. gek., daß durch die Einw. von Br auf Phenol die Verb. $C_6H_2Br_2OBr$ gebildet wird, die durch Red. mit HJ in $C_6H_2Br_3OH$ übergeht. Das ausgeschiedene Jod, das mit $Na_2S_2O_3$ titriert wird, läßt direkt den Phenolgeh. errechnen. Wie Phenol verhält sich m-Kresol; o- u. p-Kresol dagegen geben nicht Tri-, sondern Dibromoverbb., was aber auf das Ergebnis keinen wesentlichen Einfluß hat. Nur bei genauer Befolgung der Vorschrift (vgl. Original) sind reproduzierbare Werte zu erzielen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 67. 15/1. 1931.)
V. WINTERFELD.

W. A. Warganow, U. S. S. R., *Verfahren zur Entgasung von Kesselspeisewasser*. Das W. wird durch ein Rohr geleitet, in dem eine Reihe von horizontalen u. vertikalen Röhrcn angeordnet ist. Durch die Strömungsgeschwindigkeit entsteht hinter den Röhrcn ein Vakuum, in dem sich die Gase ansammeln u. durch die an dieser Stelle befindlichen Öffnungen in die Röhrcn eintreten, aus denen sie mittels einer Absaugvorr. entfernt werden. Die Wirkungsweise ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (Russ. P. 16 193 vom 26/3. 1927, ausg. 31/8. 1930.)
RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Enthärten von Wasser*, durch Behandeln mit Sulfosäuren, die mindestens eine an C gebundene Sulfogruppe enthalten. (Jugoslaw. P. 6684 vom 15/4. 1929, ausg. 31/12. 1929. D. Prior. 17/4. 1928.)
SCHÖNF.

Peerless Bread Maschine Co., übert. von: **Frank X. Lauterbur, Edward J. Lauterbur und Howard L. Mintchell**, Sidney, Ohio, *Verfahren und Einrichtung zum automatischen Enthärten von Wasser* unter Verwendung eines Drucktanks, in den das enthärtete W. vom Enthärter geleitet wird, ferner eines Tanks, in dem das W. enthärtet u. der Enthärter regeneriert u. gewaschen wird. Der Druck wird selbsttätig in den Tanks durch Pumpen geregelt. Die Einrichtung ist an Hand mehrerer Abb. erläutert. (A. P. 1 804 834 vom 21/1. 1928, ausg. 12/5. 1931.)
M. F. MÜLLER.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Abwässern*, insbesondere von Kokereiabwässern, die phenolhaltig sind, oder von Papierstoffabwässern, unter Durchleiten derselben durch einen mit einem Adsorptionsmittel, z. B. akt. Kohle, gefüllten Turm von unten nach oben. Sobald die Sättigung des Adsorptionsmittel eingetreten ist, wird die Zufuhr des W. unterbrochen, der Turm ablaufen gelassen u. das Adsorptionsmittel gereinigt durch Überrieseln mit einem in W. unl. Lösungsm., wie Bzl. oder CS_2 , oder einem Gemisch derselben mit A. oder Aceton. (E. P. 344 282 vom 1/5. 1930, ausg. 26/3. 1931. Zus. zu E. P. 305 657; C. 1929. II. 511.)
M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

—, *Chlor in der Industrie und im Laboratorium*. Einfache Beschreibung der Chloralkali-Elektrolyse, sowie einer kleinen Apparatur zur elektrol. Herst. von Cl_2 im Laboratorium. Mit 50—150 Amp. bei 3,5 V lassen sich in 24 Stdn. 3—10 pound Cl_2 u. 4—11 pound NaOH erzeugen. (Laboratory 4. 44—45. 1931.)
LORENZ.

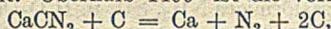
Giulio Buogo, *Die Bromgewinnung aus den Mutterlaugen der Salzwerke*. In Abänderung des Verf. von BETTS schlägt Vf. für die Br-Gewinnung aus Seesalzlaugen folgende Methode vor: Nach Best. des Br-Geh. wird der Lauge die für die Bldg. von Tetrabromphenol ($C_6H_2Br_4OBr$) berechnete Phenolmenge zugesetzt, sodann wird durch Zugabe von Chlorwasser Br verdrängt u. das gebildete Tetrabromphenol abfiltriert. Das trockene Prod. wird mit Soda, K_2CO_3 oder $CaCO_3$ in geringem Überschuß calciniert u. aus dem kohligen Rückstand das Bromid mit W. herausgelöst. — Vf. macht darauf aufmerksam, daß fein gepulverte akt. Kohle aus Br-W. bei längerem Stehen das Br okkludiert, worauf sich evtl. auch ein techn. Verf. gründen ließe. (Industria chimica 6. 523—27. Mai 1931. Palermo.)
R. K. MÜLLER.

W. B. Plummer und T. P. Keller, *Gewinnung von Gasruß aus Propan*. Vff. untersuchten den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Gewinnung von Gasruß (Carbon black) aus Propan in einer Apparatur, welche dem techn. Kanalprozeß nachgebildet war. Als solche Faktoren haben zu gelten die Höhe der Kanäle über den Flammen, die prozentuale Verbrennung u. die Temp. der Kanäle. Es konnte gezeigt werden, daß sich aus den höheren KW-stoffen gute Gasrußsorten herstellen lassen. Im einzelnen ist der Ablauf dieses Prozesses sehr verwickelt. (Ind. engin. Chem. 22. 1209—11. 1930.)
SCHEIFELE.

Jean Gornostaj-Polsky, *Die Entwicklung der Industrien des Calciumcarbid und seiner Derivate und der Acetylschweißung*. Zusammenfassender Vortrag über die Entw.

der Carbidindustrie in verschiedenen Ländern u. besonders in Belgien u. die Ausdehnung der autogenen Schweißverf. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 490—98. März 1931. Langerbrugge.) R. K. MÜLLER.

A. Cochet, *Untersuchungen über die Azotierung des Calciumcarbides*. Da Messungen des Dissoziationsdruckes von CaCN₂ die wahrscheinliche Annahme, daß es sich um ein divariantes System handelt, nicht eindeutig beweisen konnten, hat Vf. ein neues Unters.-Verf. ausgearbeitet, das die direkte Best. der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Temp. gestattet. An der einen Schale einer Kompensationswaage ist mittels zweier Glasfäden u. eines Mo-Fadens ein Mo-Tiegel angehängt, so daß er sich innerhalb eines Graphitwiderstandsofens befindet; der Tiegel wird mit einer bekannten Menge CaCN₂ bzw. CaC₂ beschickt. An der anderen Waagschale hängt ein Glasstab von 3 mm Durchmesser in einen teilweise mit Paraffinöl gefüllten Meßzylinder hinein; aus einer Bürette wird, den Gewichtsänderungen des Tiegelinhaltes entsprechend, Paraffinöl zugegeben bzw. abgesaugt, so daß die Waage im Gleichgewicht bleibt. Bei den Verss. wird eine Empfindlichkeit von 0,8—1 mg für 1/10 ccm Öl erreicht. — Der stufenweise Verlauf der Zers. des CaCN₂ zwischen 1200 u. 1400° läßt mit Sicherheit das Vorliegen eines divarianten Systems erkennen, wobei die Rk. CaC₂ + N₂ ⇌ CaCN₂ + C vorherrscht. Neben N₂ u. Graphit besteht die dritte Phase offenbar aus einer Lsg. von CaC₂ in CaCN₂. Vf. nimmt an, daß die aus CaO, CaCN₂ u. CaC₂ gebildete Lsg. den N₂ aufnimmt, daß also die Konz. dieser Lsg. als dritte Variante neben Temp. u. N₂-Druck das Gleichgewicht bestimmt. Oberhalb 1400° ist die vorherrschende Rk.:



mit dem N₂-Strom entweichen weiße Dämpfe, die Vf. als Ca-Dämpfe anspricht. Bis zu einer Temp. von 1325° bindet CaC₂ bei Temp.-Senkung dieselbe N₂-Menge, die durch Dissoziation abgespalten wurde. Oberhalb 1400° ist die Reversibilität nicht mehr vollständig. Vf. stellt auf Grund seiner Verss. eine Kurve für den N-Geh. des bei 1 at Gleichgewicht befindlichen CaCN₂ für Temp. von 1050—1500° auf. Bis zu 1120—1130° sind Cyanamide mit 29% N stabil, von 1130—1200° fällt der N-Geh. plötzlich stark ab. Bei 1200°, der mittleren Temp. der techn. Öfen, liegt die Grenze der Stabilität des CaCN₂ bei einem N-Geh. von 21%. Bei Temp. über 1600° verflüchtigt sich das ganze Ca, soweit es als CaCN₂ vorliegt, nur CaO u. C bleiben zurück, ohne miteinander zu reagieren. (Ztschr. angew. Chem. 44. 367—72. 23/5. 1931. Paris, Société des Produits Azotés.) R. K. MÜLLER.

John R. Hill und J. R. Adams, *Die Ammoniumcarbonatbehandlung von Polyhalit*. Aus Polyhalit läßt sich durch Extraktion mit (NH₄)₂CO₃-Lsg. K₂SO₄ u. ein Teil des MgSO₄ herauslösen, während Ca⁺⁺ als CaCO₃ n. ein Teil des Mg⁺⁺ als Mg(NH₄CO₃)₂ · 4 H₂O gefällt wird. Nach 3-std. Rühren nimmt die Extraktionsausbeute nur noch langsam zu. Die in Lsg. bleibende MgSO₄-Menge läßt sich durch Zugabe von NH₃ bis auf 0,4% herabdrücken. Um ein Maximum an K₂SO₄ (ca. 90%) herauszulösen, scheint 1 1/2-std. Schütteln bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von 8 g NH₃ u. 17 g (NH₄)₂CO₃ in 100 ccm für je 20 g Polyhalit (150 Maschensieb) am zweckmäßigsten zu sein. Das aus der Lsg. gewonnene feste Salz enthält etwa 50% K₂SO₄ u. 50% (NH₄)₂SO₄ neben 0,1% oder weniger MgSO₄. Aus dem Filterkuchen, der auch die ca. 10% restlichen K₂SO₄ enthält, wird das überschüssige NH₃ mit Dampf oder h. W. zurückgewonnen. Wird (NH₄)₂CO₃-Lsg. ohne NH₃-Zusatz zur Extraktion benutzt, wobei ein Teil des MgSO₄ mit in Lsg. geht, dann wird die beste K₂SO₄-Ausbeute mit Lsgg. von 16—22 g (NH₄)₂CO₃/100 ccm erhalten. (Ind. engin. Chem. 23. 658—61. Juni 1931. Washington, Bureau of Chem. and Soils.) R. K. MÜLLER.

Camille Matignon, *Bemerkungen über den Kalksalpeter des Handels*. Ca(NO₃)₂ erleidet, auch im Gemisch mit NH₄NO₃, nur bei höherer Temp. u. bei dauernder Wärmezufuhr Zers.; auch mit Kohlepulver, Sägespänen oder Sackmaterial reagiert Ca(NO₃)₂ nur in wasserfreiem Zustand bei inniger Mischung u. bei Temp. oberhalb 300° unter Entflammung. Es bestehen daher keine Bedenken gegen den Transport u. die Lagerung des Salzes in Säcken, selbst bei trop. Temp. u. bei größeren Schiffsladungen. (Chim. et Ind. 25. 799—802. April 1931.) R. K. MÜLLER.

V. Charrin, *Verbesserung geringwertiger Bauxite*. Nach einem Überblick über die Klassifizierung von Bauxiten beschreibt Vf. Verss. zur magnet. Enteisung Fe-reicher Bauxite. (Rassegna mineraria metallurg. Italiana 71. 64—66. April 1931.) R. K. MÜLLER.

I.-J. Moltkehanen, *Der Kryolith und seine Verwendung*. Zusammenfassender

Vortrag über Eigg., Vork., Ausbeutung, Zers. (mit Kalk auf nassem Wege u. mit H_2SO_4) u. techn. Verwendung des Kryoliths, besonders zur Al-Darst. u. zur Schädlingsbekämpfung. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 524—35. März 1931.) R. K. MÜ.

Franklin Ernest Kimball, Long Beach, *Reinigen von Schwefelsäure*. Zur Oxydation von organ. Substanzen u. Kohle benutzt man die oxydierende Wrkg. von Luft bei erhöhter Temp. in Ggw. von $Sb_2(SO_4)_3$. (A. P. 1 805 247 vom 14/8. 1930, ausg. 12/5. 1931.) DREWS.

W. F. Juferow, U. S. S. R., *Verfahren zum Absorbieren von SO_3 durch Schwefelsäure*. Die Absorption wird unter Anwendung stiller elektr. Entladungen durchgeführt, wobei das Absorptionsgefäß als Elektrode dient. Die Arbeitsweise ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (Russ. P. 17 527 vom 17/5. 1927, ausg. 31/10. 1930.) RICHTER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Ammoniumsulfat*. Trockenes NH_3 u. trockenes SO_2 werden bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temp. unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck vereinigt u. das entstandene $NH_2 \cdot SO \cdot O \cdot NH_4$ mit W. oder Dampf enthaltendem O_2 , Luft o. dgl. unter ungefähr gleichen Bedingungen u. gegebenenfalls in Ggw. sauerstoffhaltiger Salze des Fe, Co oder Ni, wie $CoSO_4$ oder $NiSO_4$, behandelt. (E. P. 346 508 vom 10/2. 1930, ausg. 7/5. 1931. D. Prior. 16/2. 1929.) KÜHLING.

S. I. Wolfkowitzsch, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat*. Man läßt in üblicher Weise gasförmiges NH_3 , SO_3 u. H_2O -Dampf aufeinander einwirken u. scheidet das gebildete Salz durch hoch gespannten elektr. Strom ab. (Russ. P. 17 211 vom 18/2. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

St. Bálint, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Na_2SO_4 und $(NH_4)HCO_3$ bzw. NH_3 und CO_2 durch nasse Umsetzung*, dad. gek., 1. daß man das nach dem Abscheiden des $NaHCO_3$ in den Mutterlaugen verbliebene NH_3 nicht regeneriert, sondern durch stetiges Eindampfen u. Kühlen u. Entfernen des ausgeschiedenen Na_2SO_4 als kristallisiertes $(NH_4)_2SO_4$ gewinnt, — 2. daß man die durch Calcination des $NaHCO_3$ gewonnene CO_2 im Verf. verwendet, — 3. daß man in die gesätt. Na_2SO_4 -Lsg. vor dem Einleiten von NH_3 u. CO_2 noch festes Na_2SO_4 einträgt, — 4. daß man vor dem Eindampfen der Mutterlauge NH_3 in die Lsg. einleitet, — 5. daß man das als Nebenprod. bei der H_2 -Herst. anfallende CO_2 verwendet, — 6. daß man zur Herst. von Mischdünger in die Mutterlauge entsprechende Mengen an NH_4NO_3 einträgt. (Ung. P. 101 900 vom 26/5. 1930, ausg. 3/2. 1931.) G. KÖNTG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ruß.* Bei der Herst. von Ruß durch Erhitzen von gas- oder dampfförmigen, gegebenenfalls verd. ungesätt. KW-stoffen, wie C_2H_4 , in Ggw. von Katalysatoren, z. B. bei mäßigen Temp. reduzierter Mischungen von Co_2O_3 , ZnO u. BaO bei unterhalb 500° liegenden Temp. wird die Rk.-Temp. so weit, z. B. 50° , unter derjenigen Temp. gehalten, bei welcher unter im übrigen gleichen Bedingungen völlige Abscheidung des im KW-stoff vorhandenen C eintreten würde, daß höchstens 90, vorzugsweise 85% dieses C in Ruß verwandelt werden u. als Nebenerzeugnisse gesätt. KW-stoffe entstehen. Die Erzeugnisse sind besonders als Zusatzstoffe zu Vulkanisationserzeugnissen geeignet. (E. P. 346 680 vom 12/10. 1929, ausg. 14/5. 1931.) KÜHLING.

Columbian Carbon Co., übert. von: **George Charles Lewis**, New York, *Lampenruß*. Naturgas wird unvollkommen verbrannt, die Verbrennungsprod. in einem Sammelraum mit zerstäubtem W. behandelt, der entstandene Brei in W. u. Ruß getrennt u. das W. bei weiteren Ausführungsformen des Verf. zum Niederschlagen des Rußes verwendet. (A. P. 1 801 436 vom 9/4. 1927, ausg. 21/4. 1931.) KÜHLING.

A. A. Jakowkin und **J. A. Groschan**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von wasserfreien schwefelsauren Salzen aus Krystallhydraten oder wässrigen Lösungen*. Die Krystallhydrate usw. werden mit flüchtigen H_2O -l. Stoffen, wie Methyl- u. Äthylalkohol, oder deren Dämpfen bei Temp. behandelt, die über den Temp. liegen, bei denen die Krystallhydrate usw. in das H_2O -freie Salz übergehen. (Russ. P. 1 323 vom 30/5. 1914, ausg. 30/6. 1926.) RICHTER.

A. A. Jakowkin, U. S. S. R., *Verfahren zum Entwässern von Krystallsoda*. $Na_2CO_3 + 10H_2O$ wird mit einer Mischung von NH_3 u. H_2O -Dampf bei Temp. behandelt, bei denen das Dekahydrat dissoziiert. Das aus der NH_3 -wss. Lsg. ausgeschiedene Monohydrat wird abfiltriert u. calciniert. (Russ. P. 16 663 vom 27/11. 1928, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 1323; vgl. vorst. Ref.) RICHTER.

V. Andriska, Pesterzsebet, Ungarn, *Herstellung und Verpackung von gebundenem Ammoniak enthaltendem Laugenstein*, dad. gek., daß man wasserfreies Ätznatron mit festen Ammoniumsalsen (NH_4Cl) u. einem Bindemittel (Harzseifen) mischt. Die Formlinge werden nun in eine bereits vorbehandelte Hülle, hergestellt durch Imprägnieren von Papier u. dgl. in einer Schmelze bestehend aus einem Teil Leinöl, 10 Teilen Harz u. 10 Teilen Paraffin, verpackt u. nochmals, zwecks völligen Luftabschlusses, in die Schmelze eingetaucht. (Ung. P. 88 894 vom 31/10. 1924, ausg. 1/10. 1930.) G. K.

W. S. Sirokomski, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Titanetrachlorid*. Ilmenit wird mit Kohle u. H_2SO_4 bei h. Temp. behandelt u. mit W. ausgelaugt. Der wss. Auszug wird zwecks Überführung der Eisenoxysalze in Eisenoxydulsalze mit Eisenspänen versetzt u. nach Zusatz von H_3PO_4 erhitzt. Der Nd. wird darauf mit angesäuertem W. versetzt, ausgewaschen, mit Ätznatron behandelt u. in HCl gel. (Russ. P. 16 658 vom 5/12. 1927, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

I. E. Schichutzki, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Titandioxyd*. Ilmenit wird mit BaSO_4 , CaCl_2 u. Kohle im Stickstoffstrom bei hoher Temp. verschmolzen, die erhaltene Schmelze mit h. W. ausgelaugt u. mit verd. Säure behandelt. (Russ. P. 16 659 vom 12/10. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

E. I. Schpitalski, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des dreiwertigen Chroms*. Man läßt Nitrosylschwefelsäure, die durch Absorption von Stickstoffdioxyd durch H_2SO_4 , gegebenenfalls in Mischung mit HNO_3 erhalten wird, auf Bichromate einwirken. Aus dem Prod. wird die HNO_3 durch Dest. entfernt. (Russ. P. 17 210 vom 10/8. 1925, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

Akt.-Ges. für Herstellung und Vertrieb von chemisch-pharmazeutischen Präparaten und medicinischen Gegenständen „Gosmedtorgprom“, U. S. S. R. (Erfinder: **G. A. Kirhhof** und **S. A. Rosin**), *Verfahren zur Herstellung von Sublimat* aus Hg u. Cl in Ggw. von W., gek. durch die Verwendung von J u. HNO_3 als Katalysator. (Russ. P. 16 197 vom 12/10. 1928, ausg. 31/8. 1930.) RICHTER.

J. P. Bergman, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Sublimat*. Die gemäß Russ. P. 15278 nach Abscheidung des Sublimats erhaltene Mutterlauge wird zwecks Entfernung des Eisens mit Alkalien behandelt, u. das ausgeschiedene HgO in HCl gel. (Russ. P. 17 213 vom 10/2. 1927, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 15278; C. 1931. II. 106.) RICHTER.

Ernst Raub, Tabelle zur Bestimmung von Edelsteinen. Hrsg. vom Forschungsinst. u. Probieramt f. Edelmetalle Schwäb. Gmünd. Leipzig: Diebener 1931. (12 S.) gr. 8°. M. 1.—.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Josef Wolf, *Krystallglasuren. Kennzeichnung der Arten, ein Einblick in die Kleinwelt derselben*. An Hand einer großen Zahl von Rezepten u. sehr vielen Abbildungen beschreibt Vf. die Herst. von Krystallglasuren. (Sprechsaal 64. 371—74. 391—93. 409—13. 14/5. 1931. Teplitz-Schönau.) SALMANG.

W. Funk, *Keramische Gläser*. So nennt Vf. die in der Keramik gebräuchlichen Glasuren u. Farbflüsse, über die allgemeine Ausführungen gemacht werden. (Naturwiss. 19. 290—92. 27/3. 1931. Meißen.) SALMANG.

Louis Navias, *Geschweißte Zickzackwindungen und feuerfeste Modelle für Hochtemperaturöfen*. Vf. beschreibt mehrere Ofentypen für Röhrenöfen für 1600 bis 1800°. Das Rohr ist meist aus einzelnen Ringen von MgO zusammengesetzt, auf welche der Draht außen oder innen aufgewickelt wird. Neuartig sind an Stelle der üblichen Spiralwindungen Zickzacklagen der Mo- oder W-Drähte, die aus kurzen Stücken zusammengeschweißt werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 365—75. Mai 1931. Schenectady, N. J., General Electr. Co.) SALMANG.

R. M. Langley, *Die Isolierung von Glasöfenregeneratoren*. Alte u. neue Regeneratoren wurden isoliert u. ergaben eine beträchtliche Wärmeersparnis. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 376—81. Mai 1931. Pittsburgh, Pa., Johns-Manville Corp.) SALMANG.

J. H. Partridge und **G. F. Adams**, *Untersuchungen von Tonmischungen für Glasschmelzhäfen*. Teil I. *Beständigkeit gegen Temperaturschwankungen*. Teil II. *Schwindung bei hohen Temperaturen*. Vf. beschreiben eine Vers.-Anordnung, welche die Abschreckung milder ausübt, als es bei der W.-Abschreckung der Fall ist. Sie zeigt deshalb Unterschiede zwischen den Massen, welche bei der W.-Abschreckung nicht in Erscheinung treten. Die Verwendung von zuviel Schamottmehl in einer M. fördert

die Reißbildg.; die Neigung zum Absplittern kann durch geeignete Korngattierung ermäßigt werden. Diese Massen sind schlecht verarbeitbar, wenig plast. u. grob. Kieselerde Massen verhielten sich unter sonst gleichen Bedingungen besser gegen Reißbildg. als tonerdereiche Massen. Schließlich werden Angaben über Schwindung u. Zugfestigkeit vieler Massen gemacht, die in Form großer u. kleiner Häfen verwendet wurden. (Journ. Soc. Glass Technol. Transact. 15. 59—83. März 1931. Wembley, General Electric Co.) SALMANG.

H. Fischer, *Verschmelzen von Glasteilen*. Man kennt unmittelbares Verschmelzen u. Verlöten mittels eines leicht schmelzbaren Zwischenglases. (Glastechn. Ber. 9. 204—11. April 1931. Ilmenau.) SALMANG.

Silbert Guß, *Die Glaskühlung. Eine Zusammenstellung von Richtlinien, Versuchen und Beobachtungen für die praktische Glaskühlung*. Zusammenstellung der theoret. Grundlagen u. die Praxis der Glaskühlung. (Keram. Rdsch. 39. 315—17. 28/5. 1931. Mediasch, Rumänien, Vitromethan-Fabrik.) SALMANG.

G. Nováky, *Über die Abkühlung der Glasmasse auf die Ziehtemperatur beim Fourcaultverfahren*. Bei hintereinander angeordneten Ziehmaschinen wird das Glas zweckmäßig gerade auf Ziehtemp. gehalten u. weder angewärmt noch abgekühlt. Einzeln angeordnete Ziehmaschinen haben eine schwierige Temp.-Regulierung. Vf. beschreibt ein neues Ofensystem mit Halswanne u. tiefer Brücke. Die Maschinen sind in Kreuzform angeordnet, Hals u. Ziehwanne sind gut isoliert, wodurch die Temp. gut geregelt wird. (Sprechsaal 64. 452—53. 11/6. 1931. Ploesti, Fourcault, Glasfabrik.) SALMANG.

Paul H. Prausnitz, *Bedeutung und Mißbrauch der Bezeichnung „Hartglas“*. Die Bezeichnung „Hartglas“ rührt von der Übersetzung des französ. Wortes „verre trempé“ her u. sollte auf das durch künstliches Abschrecken gespannte Glas oder auf Gläser beschränkt werden, welche durch Kombination mehrerer Schichten von verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten unter Spannung gehalten werden. (Sprechsaal 64. 413—17. 28/5. 1931. Jena, Jenaer Glaswerk SCHOTT & GEN.) SALMANG.

R. Schultze, *Literatur über Hartglas und „unzerbrechliches“ Glas*. (Glastechn. Ber. 9. 267—68. Mai 1931.) SALMANG.

V. Charrin, *Die verschiedenen Tonarten*. Kurze Aufzählung u. Beschreibung der Sorten. (Rev. gén. Matières plast. 7. 205—09. April 1931.) SALMANG.

C. R. Forbes, *Sortieren und Probenehmen von Burley- und Diasporton aus Missouri*. Beschreibung der Bewertung dieser hoch tonerreicheren Tone. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 382—88. Mai 1931. Rolla, Mo., Missouri School of Mines.) SALMANG.

R. Rieke und W. Johne, *Über die wechselnde chemische Zusammensetzung einiger Tone innerhalb bestimmter Korngrößenfraktionen*. 10 Tone wurden durch Schütteln u. ausgefallene Fraktionen wurde festgestellt, daß das STOKESsche Gesetz nur annähernd gilt, weil sowohl gröbere als auch feinere Körner in jeder Fraktion mit ausfallen. Wiederholtes Aufschütteln u. Absitzen der Sedimente führte auch nicht zur Reindarst. definierter Korngrößen. Die Tone wurden in 3 Fraktionen zerlegt: 0—2,5 μ , 2,5—20 μ u. über 20 μ . Die Analysen der Tone u. der Fraktionen erwiesen verschiedene Zus. Die Zus. änderte sich bei verschiedenen Tönen nicht in gleicher Weise, aber die feinsten Fraktionen kamen in ihrer Zus. der reinen Tonsubstanz nahe. Bei quarzarmen Tönen sammelt sich Quarz in einer Fraktion, bei quarzreichen nimmt Quarz in der Richtung zum feinsten Anteil hin ab. Fe₂O₃ nimmt zusammen mit Al₂O₃ zu u. reichert sich oft im feinsten Anteil an. Da der Geh. an Fe₂O₃, bezogen auf Mol-% u. auf Al₂O₃ in allen 3 Fraktionen der gleiche ist, wird angenommen, daß beide Oxyde einander in der Tonsubstanz vertreten können. Einem Maximum an Fe₂O₃ in einer Fraktion entspricht zuweilen ein Minimum an TiO₂. Die Summe der Flußmittel bildenden Oxyde nimmt zum feinen Anteil hin immer zu. Die Tone u. ihre Fraktionen wurden bei 4 Temp. von 1000° ab um je 100° steigend, im Kohlegriesofen gebrannt. Schwindung u. Porosität sind abhängig von der Korngröße, dem Verhältnis Al₂O₃: SiO₂ u. dem Geh. an Flußmittel bildenden Oxyden. Für den Beginn der Sinterung ist der Geh. an Flußmitteln maßgeblich, FeO wirkt stärker als CaO u. K₂O. Schwindung u. Porositätsabnahme gehen bis zu einer bestimmten Brenntemp. parallel. Dann erfolgt keine weitere Schwindung mehr, während die Porosität noch weiter abnimmt. Bei höheren Temp. tritt Wachsen durch Bldg. großer Poren oder durch Quarzumwandlung ein. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 12. 203—46. Mai 1931. Chem. techn. Vers.-Anst. b. d. Staatl. Porzellanmanufaktur.) SALMANG.

H. Harkort, *Untersuchungen des Schlettaer Steinguttones*. Eingehende Unters. dieses Tones u. der daraus hergestellten Massen. (Keram. Rdsch. **39**. 318—20. 28/5. 1931.) SALMANG.

Felix Singer, *Chemisches Steinzeug*. Beschreibung der Fortschritte auf dem Gebiet der Erzeugung widerstandsfähigen Steinzeugs. (Ceramic Age **17**. 300—05. Juni 1931.) SALMANG.

Colin Presswood, *Feuerfeste Stoffe*. Vf. erläutert folgende Eigg. der feuerfesten Stoffe u. deren Prüfmethoden: D. u. Porosität, Wärmeleitfähigkeit, elektr. Leitfähigkeit, Beständigkeit gegen Temp.-Wechsel u. gegen Verschlackung. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] **3**. 223—25. April 1931.) SALMANG.

Alfred B. Searle, *Feuerfeste Baustoffe für elektrische Öfen*. III. *Nickel und seine Legierungen einschließlich Nickel-Chromlegierungen und Nickelsilber*. (II. vgl. C. 1931 I. 3391.) Der hohe F. dieser Metalle u. Legierungen macht die Wahl besonders feuerfester Ofenfutter notwendig. Vf. bespricht die Anwendung von besten Schamotte- u. Silicasteinen, Mullit- u. Sillimanit-, Carborund- u. Zirkonsteinen, deren notwendige Eigg. u. Einbau. (Metal Ind. [London] **38**. 569—71. 5/6. 1931.) SALMANG.

L. Litinsky, *Feuerfeste Anstrichmassen*. Vf. gibt eine sehr eingehende krit. Darst. der Anforderungen an solche Mörtel u. Massen, ihrer verschiedenartigen Zuss., der verschiedenen Methoden zum Auftragen, Verfugen, Prüfung der Fugen auf Dichtigkeit u. Abbildung von angestrichenen Steinen nach dem Gebrauch. (Feuerfest **7**. 65—78. Mai 1931. Leipzig.) SALMANG.

W. Hugill, *Diatomeeerde*. I. Teil. *Die Struktur und Eigenschaften von Diatomeen in Wärmeschutzstoffen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Biologie u. die Erscheinungsformen der Organismen u. ihrer Reste in den Gurerden u. ihren Einfluß auf die Isolationseigg. der aus ihnen hergestellten Materialien. (Trans. ceramic Soc. **30**. 123—37. April 1931.) SALMANG.

Alexander Reid, *Löschkalk und Diatomeeerde (Diatomit) in Ölquellenzement*. Durch eine Reihe von Verss. zeigte Vf., daß beide Stoffe die Viscosität eines Zementmörtels in allen Fällen erhöhen. Sie können also dazu benutzt werden, den Zement leichter verarbeitbar zu machen. Auf die Abbindezeit u. die Zugfestigkeit hat Kalk nur einen geringen Einfluß, erstere wird etwas verlangsamt, letztere etwas verstärkt bis zu 7 Tagen Lagerung. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **17**. 211—24. April 1931.) SALMANG.

D. Steiner, *Feinmahlung und Zementqualität*. Zur Klärung der Frage, ob weitestgehende Feinmahlung des Klinkers die Güte des Zementes verbessert, hat Vf. Festigkeitsprüfungen mit Zementen verschiedener Körnung angestellt. Die Druckfestigkeiten nahmen stärker als die Zugfestigkeiten mit zunehmender Feinung zu. Doch kann über den Einfluß weitestgehender Mahlung noch nichts abschließend geäußert werden. (Tonind.-Ztg. **55**. 672—74. 8/6. 1931.) SALMANG.

Hans Kühn, *Feinmahlung und Zementqualität*. Stellungnahme zu STEINER (vorst. Ref.). (Tonind.-Ztg. **55**. 674—75. 8/6. 1931. Berlin-Lichterfelde.) SALMANG.

O. Frey, *Über das Anbacken von Zementklinkern im Schachtofen und im Rotierofen*. Vf. bespricht den Einfluß der Bauart, der Bewegungsfreiheit der Brenngase, der Zus. der Rohmasse, der Feinheit derselben, ungleichmäßiger Zuleitung des Brennstoffs, Zus. seiner Asche u. Wrkg. reduzierender Gase auf die Bldg. von Ansätzen im Drehofen. (Tonind.-Ztg. **55**. 642—43. 1/6. 1931.) SALMANG.

John H. Griffith, *Festigkeit von Ziegeln und anderen silicatischen Baustoffen*. Vf. vertritt die Anschauung, daß die Festigkeit von Silicatkörpern nicht proportional der D. u. umgekehrt proportional der Porosität ist. Auf Grund der in den letzten 50 Jahren gemachten Veröffentlichungen stellt er folgende Formel auf:

$$p = c [S/(A + A_0)] (1 \pm e)$$

in der p die Bruchspannung, c den Relationsfaktor, S den Parameter der Dimensionsspannung, A die durch W.-Absorption bestimmte scheinbare Porosität, A_0 den auf die Mikroporen bezüglichen Parameter u. e den wahrscheinlichen Fehler für eine einzelne Angabe bedeutet. Man kann meist setzen: $p = [80000/(A+4)] \cdot (1 \pm 0,25)$, für die Druckfestigkeiten u. $1/6$ — $1/4$ hiervon für den Zerreißmodul, der nach Art der Prüfmethode wechselt. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 325—55. Mai 1931. Ames, Jowa, Jowa State Coll.) SALMANG.

Ludwik Wasilewski und Kazimierz Czarnecki, *Silicatisierung von Kalksteinen für Straßenbauzwecke*. Mit CaCO_3 -Steinen von 10—30% Porosität ausgeführte Silicatisierungsverss. führten zu dem Ergebnis, daß man auf diesem Wege eine bedeutende

Zunahme der Druck- u. Zerreißfestigkeit erzielen kann. Die Druckfestigkeit kann bis 200 kg/qcm gesteigert werden. Auch die Härte u. Unlöslichkeit werden verbessert. Beste Resultate werden bei einer Porosität der Steine von 13—17% erreicht. Das Wasserglas soll 16% Trockensubstanz enthalten, bei einem SiO₂:Na₂O-Verhältnis von wenig über 3. Die Menge des für die Silicatisierung anzuwendenden Wasserglasses richtet sich nach dem Aufsaugervermgen der Steine u. beträgt z. B. für 1 cbm Steinschlag u. 0,3 cbm Staub von 10% Porosität 62,5 kg Wasserglas von 35^o B. Größerer Tongeh. ist der Silicatisierung hinderlich, während ein Sandgeh. unschädlich ist. Es besteht die Möglichkeit, festes Wasserglas mit nur 25% H₂O-Geh. herzustellen; hierfür wurde ein geeigneter Autoklav konstruiert. (*Przemysl Chemiczny* 15. 156—64. 20/4. 1931. Warschau, Chem. Forschungsinst.) SCHÖNFELD.

Schuler, *Gewinnung und Verwendung der Hochofenschlacke für Bauzwecke*. Besprechung der Eigg. der Hochofenschlacken, ihrer Verwendung als Betonzuschlag u. im Wegebau. (*Rev. techn. Luxembourgeoise* 23. 70—76. März/April 1931. Burbach.) SALMANG.

Sven Michelsen, *Schnellbestimmung der hydraulischen Eigenschaften granulierter Hochofenschlacken*. Von dem durch das 10000-Maschensieb gehenden Siebgut wird eine Probe mkr. in einer 2%ig. Al-Sulfatlg. untersucht. Man mit die Zeit bis zur ersten Nadelbildg., welche bei gutem Sande innerhalb 1 Min., bei trgem Sande innerhalb 4—5 Min. eintritt. Dann wird die Entw.-Zeit gemessen, die bei gutem Sande 5 Min., bei schlechtem Sande etwa 35 Min. beträgt, schließlich die Größe der Krystalle, welche bei gutem Sande 1—1¼ Teilstrich, bei schlechtem 5—6 Teilstriche beträgt. Die Form der Krystalle gibt einen Anhalt für den Geh. an SiO₂ u. Al₂O₃, Gel kann unmittelbar beobachtet werden. Die Unters. ist in 1 Stde. beendet. Als Beispiele werden Abbildungen u. deren Auswertung gegeben. (*Zement* 20. 588—89. 18/6. 1931.) SALMANG.

Bakelite Corp., V. St. A., *Schleifmittel*. Als Bindemittel für die Schleifkörner verwendet man ein unschmelzbares, biegsames Kunstharz, z. B. ein Harz, das man durch Kondensation von Holzöl mit Phenol in Ggw. eines Katalysators u. nachträgliche Härtung mit einem methylenhaltigen Mittel erhält, oder ein solches, wie es in A. P. 1 590 079 (C. 1926. II. 1794) beschrieben ist. Die Schleifmittel bleiben auch bei hohen Temp. verwendungsfähig. (*F. P.* 698 090 vom 26/6. 1930, ausg. 27/1. 1931.) SARRE.

D. P. Makarow, U. S. S. R., *Herstellung von künstlichem Bimsstein für Schleifsteine*. Einer Mischung von gepulvertem Bimsstein, Kalk, Magnesia, Gips u. W. wird Talk zugesetzt. (*Russ. P.* 16 064 vom 6/1. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

Kali-Chemie A.-G., Berlin, *Behandeln von sulfathaltigem Ton oder Lehm*. Die schädliche Einw. von im Ton oder Lehm vorhandenen Sulfaten wird bekanntlich durch wasserunl. Salze des Ba, wie BaCO₃ oder BaSiF₆, beseitigt. Dazu bedarf es aber mehrtägigen Lagerns. Der Vorgang wird gemäß der Erfindung durch Zusatz von Alkalichloriden, besonders NaCl, beschleunigt. (*Holl. P.* 24 139 vom 3/12. 1928, ausg. 15/5. 1931.) KÜHLING.

Gewerkschaft Westend, Bonn, *Herstellung von besonders glatten und dichten Feuertn-, Steingut- und sonstigen feuerfesten und keramischen Erzeugnissen* aus einem Bindemittel u. einem zwischen der Trocken- u. der Brenntemp. vorgebrannten gemahlenen Zuschlag aus Ton, Schamotte o. dgl. gemäß Patent 510 700, dad. gek., daß das Magerungsmittel vor dem Verformen u. Brennen auf eine Vorbrandtemp. erhitzt wird, die oberhalb der Hauptschwindphase, aber unterhalb des Sinterungspunktes also etwa 35—45^o unter dem F. liegt. — Bei Verwendung von Zuschlägen mit einem Geh. an SiO₂ von 85% u. mehr werden diese vor dem Brande bzw. Mischen mit dem Bindemittel mit der wss. Lsg. eines oder mehrerer Flusmittel getränkt. (*D. R. P.* 524 534 Kl. 80 b vom 4/11. 1928, ausg. 9/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 510 700; C. 1931. I. 136.) KÜHLING.

Gerald Ottey Case, Edith May Ellis und Laurence Herbert Montigue, London, *Zementmischungen*. Aus Mischungen von CaCO₃, zweckmäßig Kalkstein u. Ton, in welchen das Mengenverhältnis von CaCO₃ u. Aluminiumsilicat u. freier SiO₂ etwa 3:1 ist, werden Zementklinker erbrannt u. diese mit so viel Kalkstein vermahlen, daß das Mengenverhältnis des im Kalkstein vorhandenen CaCO₃ zu dem im Klinker vorhandenen CaO etwa 8:1 ist. Die aus den Mischungen hergestellten abgebundenen Erzeugnisse sind sehr fest. (*E. P.* 345 103 vom 26/9. 1929, ausg. 16/4. 1931.) KÜHLING.

Thomas H. Haskett, übert. von: **Agnes Mulville**, Los Angeles, V. St. A., *Wand-, Bodenbeläge u. dgl.* Lardit, Sand u. Ton werden gemischt u. fein gemahlen, der Mischung ein Gemenge von NaCl, Weinsäure, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. W., Leinöl u. gegebenenfalls Mineralfarbstoff zugesetzt, die M. gegebenenfalls geformt u. auf die zu belegenden Flächen aufgetragen. (A. P. 1802 442 vom 12/4. 1929, ausg. 28/4. 1931.) KÜHLING.

Forrest K. Pence, Paducah, V. St. A., *Boden-, Wandplatten o. dgl.* Farboxyde enthaltender Ton wird geformt u. eine Anzahl der Formlinge in feuerfesten Behältern gebrannt, welche mit abwechselnden Schichten eines Reduktionsmittels, vorzugsweise Kohle, eines indifferenten Stoffes, vorzugsweise Sand u. der Formlinge beschickt sind. Dem indifferenten Stoff kann NaCl oder ein anderer, die Farbe der Erzeugnisse beeinflussender Stoff beigemischt sein. (A. P. 1802 776 vom 27/12. 1927, ausg. 28/4. 1931.) KÜHLING.

J. Löwinger, Vác, Ungarn, *Isolier- und Trockenmittel für nasse Wände*, dad. gek., daß man die Mauer mit einer Lsg. von hartem, hohen F. besitzendem Bitumen oder Teer u. einer Mischung von Zement, (Tier- oder Pflanzen-)Leim u. W. abwechselnd behandelt. Die Schichten können beliebig stark gehalten werden. Die Bitumenlsg. wird so hergestellt, daß man gemahlenes Bitumen bei gewöhnlicher Temp. in ein Lösungsm. (Bzn., Bzl.) einträgt u. solange rührt, bis das Bitumen vollständig gel. ist. (Ung. P. 101 885 vom 24/4. 1930, ausg. 3/2. 1931.) G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Isoliermassen, Platten und Überzüge für Böden und Wände*. Abfälle der Holzindustrie, Torf oder dessen Rückstände bei der Behandlung mit Säuren, Basen oder Salzen in der Wärme oder Kälte mit oder ohne Druck oder *Lignin*, das bei der Verzuckerung des Holzes anfällt, werden mit Kondensationsprodd. von *Harnstoff* u. Aldehyden vermischt u. die Gemische h. verpreßt. Man kann die Kondensationsprodd. auch in den Füllstoffen entstehen lassen. — Z. B. vermischt man 1000 Teile *Lignin* mit 10 Teilen einer 70%ig. wss. Lsg. der Kondensationsprodd. unter Zusatz von 1500 Teilen W. Die Paste trocknet man bis auf 1—5% W.-Geh. u. formt unter Hitze u. Druck. (F. P. 697 312 vom 13/6. 1930, ausg. 15/1. 1931. D. Priorr. 9/7. u. 20/9. 1929.) SARRE.

E. I. Lindman, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung poröser Klinker aus Ton oder Lehm*. Die Ausgangsstoffe werden zwecks Erzielung einer gleichmäßigen Brennung in Platten o. dgl. geformt, deren Stärke 7 cm nicht übersteigt. (Russ. P. 12 107 vom 15/11. 1926, ausg. 31/12. 1929.) RICHTER.

Koppers Co., Delaware, übert. von: **Sandford S. Cole**, Pittsburgh, V. St. A., *Ofenziegel u. dgl.* Hitzebeständige Rohstoffe, wie feuerfester Ton, SiO_2 , MgO o. dgl. werden vermahlen u. mit Mischungen von CaO , W., einem I. Salz des Fe, wie FeCl_3 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, etwas $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ u. einer die Fällung des Eisensalzes verhindernden Säure, besonders Milchsäure gemischt. Die Mischungen werden getrocknet u. gebrannt. Die Erzeugnisse sind weniger porig als die bekannten Ofenziegel. (A. P. 1 798 972 vom 29/6. 1927, ausg. 31/3. 1931.) KÜHLING.

„**Samoborka**“, **Industria umjetnog Kamena**, Samobor, *Mit Wasser erhärtende Mörtelgemische*, bestehend aus 74 Tln. Sand, 23 Tln. hydratlöslichem Kalk, 0,5 Tln. organ. Destillat, 1,5 Tln. Tonerde u. 1 Tl. NaCl. (Jugoslav. P. 6 589 vom 27/2. 1929, ausg. 1/12. 1929.) SCHÖNFELD.

Cemroc Inc., übert. von: **Frank L. Ormester**, Cincinnati, V. St. A., *Wasserdichte, schnell abbindende Mörtel*. Die Mörtelmischungen werden mit breiförmigen Mischungen von überschüssigem CaCl_2 versetzten Lsgg. von Natriumstearat vermenget. (A. P. 1 803 557 vom 18/7. 1928, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

Ichiro Kotani, Tokyofu, Japan, *Dichten von Mörtelflächen*. Die zu dichtenden Oberflächen werden mit Mischungen von Asbest u. gepulvertem Porzellan, Talkum, Steatit o. dgl. oder mehreren solcher Stoffe sowie wss. Lsgg. von Natriumsilicat bedeckt u. die Beläge abbinden gelassen. Die behandelten Flächen sind dann säurefest. (E. P. 346 053 vom 20/1. 1930, ausg. 30/4. 1931.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Engels, *Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der rationellen Verwendung der Handelsdünger*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. I. 509 ref. Arbeit. (Wein u. Rebe 12. 471—75. März 1931.) SCHULTZE.

O. Engels, *Die Anwendung der künstlichen Düngemittel im Weinbau, unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften und Wirkungen derselben*. Besprechung der besonderen Eigg. u. Wrkgg. der Handelsdünger, die je nach den biolog. Bedingungen des Bodens anzuwenden sind. N-Düngung ist stets notwendig. (Wein u. Rebe 13. 57—62. Juni 1931. Speyer a. Rh.) GROSZFELD.

L. Schmitt, *Über den Einfluß langjähriger Kaligaben auf den Ertrag und die Reaktion stark austauschsaurer Sandböden*. (Vgl. C. 1931. I. 2104.) Auf austauschsaurem Boden lieferte Kainit weit bessere Erträge als Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat. Verss. mit u. ohne Kalkbeigabe. Die Austauschacidität hat sich innerhalb von 4 Jahren nach Anbau von Roggen, Kartoffeln, Roggen, Roggen nicht verändert, so daß den Kalisalzen keine bodenversäuernde Wrkg. zugesprochen werden kann. Wenn in der ungekalkten Versuchsreihe die kalifreie Parzelle bessere Ernteerträge als die verschiedenen Kaliparzellen lieferte, so ist dies auf die aktivierende Wrkg. der Kalisalze auf die Austauschacidität des Bodens zurückzuführen, die auch von physiolog. alkal. reagierenden Salzen, wie z. B. Natronsalpeter, herbeigeführt werden kann. (Ernährung d. Pflanze 27. 193—202. 1/5. 1931. Darmstadt, Landwirtschaftl. Versuchsstat.) SCHULTZE.

Fr. Klemann, *Welchen Einfluß übt die verschiedene Zusammensetzung der Grunddüngung auf die Nährstoff-Feststellung im Vegetationsversuch aus?* Für Vegetationsverss. zur Nährstoffbest. nach MITSCHERLICH genügt es nicht, wenn bei sauren Böden der Kalk nur durch Verwendung von kalkhaltigem Leitungswasser zugegeben wird. Volldüngung mit Thomasmehl oder Superphosphat zeigt bei Hafer als Versuchspflanze schon in den ersten Wochen Wachstumsunterschiede u. später wesentliche Ertragsdifferenzen. (Fortschr. d. Landwirtsch. 6. 263—65. 15/4. 1931. Stettin.) SCHULTZE.

J. Vasters, *Untersuchungen über die Wirkung steigender Stickstoffgaben auf Rein- und Mischbestände von Wiesen- und Weidepflanzen*. Unter Mitwirkung und nach Versuchen von **Th. Remy**. Steigende N-Gaben (als NH_4NO_3) hatten immer starke Zurückdrängung der Leguminosen im Gemisch mit Gräsern zur Folge. Im ersten Jahre sank trotz N-Düngung der Eiweißtrag durch die Verdrängung des N-reichen Klees. Die geprüften Wiesengräser zeigten bei gleicher N-Gabe große Unterschiede im Mehrertrag. Französ. Raygras zeigte trotz seines hohen Zuwachses an Pflanzenmasse nur eine geringe Erhöhung des Roheiweißgeh., während umgekehrt beim Rispengras hohe Eiweißsteigerung mit geringer Steigerung der Gesamtmasse verbunden war. (Landwirtschl. Jahrbch. 73. 521—602. 1931.) SCHULTZE.

Alexander Arany, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der ungarischen Tieflandböden. I. Kalkzustand*. Best. der Bodenrk. im H_2O - u. KCl-Auszug, der hydrolyt. Acidität u. Austauschacidität, sowie der im Boden vorhandenen Pflanzen-nährstoffe an zahlreichen Böden der ungar. Tiefebene. Die Bestst. lassen im allgemeinen Kalk-Phosphorsäure- u. Stickstoffmangel, sowie geringeren Kalimangel erkennen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 20. 130—42. 1931. Debrecen, Kgl. ungar. Versuchsstation.) SCHULTZE.

Alexander Arany, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der ungarischen Tieflandböden. II. Vorrat an Pflanzennährstoffen*. (vgl. vorst. Ref.) Unters. über die Veränderung des rohen u. assimilierbaren Nährstoffgeh. u. der relativen Löslichkeit der Phosphorsäure des Untergrundes im Verhältnis zur Ackerkrume. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 20. 257—70. 1931. Debrecen, Kgl. ung. Versuchsstation.) SCHULTZE.

A. Gehring, U. Creuzburg, E. Pommer, O. Wehrmann, A. Wolter und H. von Stockhausen, *Über die Löslichkeit der adsorptiv gebundenen Basen des Bodens in Abhängigkeit vom Kalk- und Basensättigungsgrad*. II. (vgl. C. 1931. I. 1662.) Die Wrkg. Mg-haltiger Düngemittel ist bei einem Kalksättigungsgrade von 20—25 besonders deutlich. Im Feldvers. zeigte sich auch die Beeinflussung der Löslichkeit des Bodenkalis durch den Kalksättigungsgrad, welches im Gefäßvers. nicht so der Fall war. Dies wird erklärt durch die Wrkg. des H-Ioneneintausches, welcher durch die im Gefäßvers. besonders hohe CO_2 -Entw. infolge des dichteren Wurzelsystems hervorgerufen wird. Die Best. der Kalibedürftigkeit mittels des Kali-Kalksättigungsgrades zeigte auf schweren Böden mit den Neubauerwerten gute Übereinstimmung, während auf leichteren Böden nach beiden Methoden nicht immer zuverlässige Werte erhalten werden konnten. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 20. 183—217. 1931. Braunschweig, Landw. Versuchsstation.) SCHULTZE.

G. W. Scott Blair, *Der Begriff der Plastizität in seiner Anwendung auf den Ackerboden*. Best. der Bodenplastizität, Beziehung zu anderen physikal. Bodeneigg. u. Ver-

änderung durch Zusatz von CaO u. CaCO₃ zum Boden. (Soil Science 31. 291—98. April 1931. Cornell Univ.) SCHULTZE.

Sante Mattson, *Gesetze über das Verhalten der Bodenkolloide. V. Ionenadsorption und Ionenaustausch.* (IV. vgl. C. 1931. I. 3715.) Best. der Austauschfähigkeit an isoelekt. gefällten „Silicaten“, „Phosphaten“ u. „Humaten“ des Eisens u. Aluminiums von veränderlicher Zusammensetzung u. Vergleich mit den Austauschvorgängen an natürlichen Bodenkolloiden. Die Fe-Komplexe zeigen größere Austauschfähigkeit als die des Al. (Soil Science 31. 311—31. April 1931. New Jersey, Agricult. Exper. Station.) SCHULTZE.

Sándor Terényi, *Die Wertung der gegen die Pilzkrankheiten der Obstbäume gebrauchten Spritzmittel.* Betrachtungen über die Pilzkrankheiten der Obstbäume. Vergleich der Wrkg. der Bordeauxlaiser- u. Schwefelkalkbrühen. (Mezőgazdasági-Kutatások 4. 143—50. April 1931. Budapest, Kgl. ungar. Pflanzenbiol. Inst.) SAILER.

Hilgendorff, *Über die Verwendung von Säurenebeln im Pflanzenschutz.* Freiland- u. Gewächshausverss. mit Chlorsulfonsäurenebeln an Rebstöcken, die teils vorher benetzt wurden. Durch mehrstündige Einw. der Säurenebel wurde das Wachstum der Pflanzen stark beeinträchtigt. (Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 1931. Nr. 2. 2 Seiten. Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft. Sep.) SCHULTZE.

Stefan Kühn, *Eine neue colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung des pH von Böden.* Die pH-Best. wird unter Benutzung folgender Farbindicatoren vorgenommen: Methylorange (pH = 3,0—4,5), Bromkresolgrün (3,5—5,1), Methylrot (4,8—6,4), Bromthymolblau (6,0—7,6) u. α -Naphtholphthalein (7,3—8,7). Das Wesen der neuen Methode beruht auf der kolloidklärenden Wrkg. des „BaSO₄ pro Röntgen“. Das schwere BaSO₄ reißt die gefärbten Bodenkolloide mit zu Boden u. macht die Lsg. farblos u. für die colorimetr. Best. verwendbar. Einfache Ausführung: Man füllt MERCK'Sches „BaSO₄ pro Röntgen“ in 1 cm dicker Schicht in ein trockenes Probierrohr. Darauf 3 cm von dem zu untersuchenden Boden, dann Auffüllen bis zu 10 cm mit CO₂-freiem Wasser, Indicatorzusatz, Durchschütteln u. Klären. Bei schweren Böden muß etwas mehr BaSO₄ verwendet werden. Gute übereinstimmende Werte mit pH-Best. an der H₂- u. Chinhydronelektrode. Man kann die Best. ebensogut im H₂O- wie im KCl-Extrakt vornehmen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 18. 309—14. 1930. Budapest, Agrochem. Labor. d. kgl. ungar. Geolog. Anst.) SCHULTZE.

Antonin Němec, *Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der citratlöslichen Bodenphosphorsäure.* Unter Mitwirkung von Josef Lanik und Anna Koppova. (Vgl. C. 1931. I. 345.) Die bei der Methode von LEMMERMANN auftretende langwierige gravimetr. P₂O₅-Best. wird durch einfache colorimetr. Best. ersetzt. Die Citronensäure, welche bis zu einem bestimmten Gehaltsgrad die Bldg. von Molybdänblau verhindert, wird durch Oxydation mit KMnO₄ in saurer Lsg. bei Kochhitze beseitigt. Die Oxydation verläuft über Acetondicarbonensäure zum Aceton. Ausführung der Best. vgl. C. 1930. II. 3838. Bemerkenswert ist, daß die Mengen der l. P₂O₅ in den Citronensäureauszügen, welche durch Ausschütteln von 10 g Boden mit 100 cm Lsg. erhalten werden, allgemein höher sind als in den Auszügen von 100 g des gleichen Bodens. Vergleich der Methode mit der von ZINZADZE u. MASLOVA vorgeschlagenen Arbeitsmethode, bei der die Citronensäure durch Oxydation mit Königswasser beseitigt wird. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 18. 315—23. 1930.) W. SCHULTZE.

S. I. Wolfkowitzsch, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung komplexer phosphorhaltiger Düngemittel.* Der bei der Behandlung von Phosphaten mit H₂SO₄ erhaltene Auszug wird von dem Nd. abgetrennt u. mit NH₃- oder (u.) K-Sulfat behandelt. (Russ. P. 17 281 vom 24/1. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

P. N. Amosow, U. S. S. R., *Vorrichtung zur Herstellung von Superphosphat.* Die Vorr. besteht aus einem Gehäuse, in dem auf einer Welle ein Konus mit schraubenförmigen Rillen angeordnet ist. Ferner ist ein Organ zum Zerstäuben der H₂SO₄ sowie ein Propeller zum Zerteilen des Rk.-Prod. vorgesehen. Die Vorr. ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (Russ. P. 694 vom 6/6. 1922, ausg. 31/10. 1925.) RICHTER.

P. N. Amosow, U. S. S. R., *Vorrichtung zur Herstellung von Superphosphat.* Abänderung der Vorr. nach Russ. P. 694, darin bestehend, daß an Stelle des Konus mit den schraubenförmigen Rillen eine Schnecke vorgesehen, sowie ein zweiter konusartiger Zerstäuber angeordnet ist. Die Vorr. ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (Russ. P. 17 280 vom 13/2. 1930, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 694; vgl. vorst. Ref.) RICHTER.

Wissenschaftliches Institut für Düngemittel und S. I. Wolfkowitzsch, U. S. S. R., Verfahren zur Gewinnung eines Stickstoff-Phosphor-Kalidüngemittels. Calciumcyanamid wird in Ggw. von NH_3 - u. K-Phosphaten mit H_2SO_4 behandelt. (RUSS. P. 15 538 vom 3/6. 1929, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Saatgutbeize, bestehend aus Oxydiaryl- oder Oxytriarylmethanen, die einen oder mehrere einwertige halogenierte Phenolreste enthalten. — Z. B. verwendet man *Methylen-bis-2,4-dichlorphenol*, die Kondensationsprodd. aus CH_2O einerseits u. 2 Moll. *p-Chlorphenol*, *m-Chlorphenol*, *6-Chlor-3-kresol* oder *6-Chlor-2-kresol* andererseits, ebenso die Kondensationsprodd. von *p-Chlorbenzaldehyd* oder *p-Diäthylaminobenzaldehyd* u. 2 Moll. *p-Chlorphenol*, das Kondensationsprod. aus *Cyclohexanon* u. 2 Moll. *Phenol*, bei dem 4 Br-Atome in die Phenolreste eingeführt sind, u. das Kondensationsprod. aus 2 Mol CH_2O u. 3 Mol *p-Chlorphenol*. (E. P. 334 847 vom 1/5. 1929, ausg. 9/10. 1930.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Saatgutbeize, bestehend aus stark halogeniertem Bzl. oder stark halogenierten Bzl.-Homologen bzw. Derivv. des Bzl., oder aus Bzll., die 1 bis 3 Halogenatome u. 1 oder mehrere Nitrogruppen enthalten, gegebenenfalls mit Zusatz von anderen Fungiciden, Haft- u. Netzmitteln. — Z. B. verwendet man *Hexachlor-, Tetrabrombzl., Heptachlortoluol, Pentachloranilin, 1,2,4,6-Tetrachlor-3,5-dinitrobzl., Trichlordinitrobzl.* usw. (F. P. 701 032 vom 25/8. 1930, ausg. 10/3. 1931. D. Priorr. 26/9. u. 19/12. 1929.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Kaspar Pfaff, Michael Erlenbach und Nikolaus Malmus, Frankfurt a. M.-Höchst), Saatgutbeizmittel, gek. durch die Verwendung von *Phenanthrenchinon* oder dessen Substitutionsprodd. oder Derivv., gegebenenfalls in Mischung mit Streckungsmitteln, Netz- oder Haftmitteln oder anderen Fungiciden. — Man verwendet z. B. *Chlorphenanthrenchinon, phenanthrenchinonsulfosaures Na, Phenanthrenchinonmonooxim*, ferner Additionsprodd. von Phenanthrenchinon mit Phenolen oder Aminen. (D. R. P. 515 958 Kl. 45 I vom 9/12. 1928, ausg. 17/3. 1931.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Saatgutbeizmittel aus Aryl-alkylarsinsäuren oder deren Substitutionsprodd. oder Derivv. u. Stoffen sauren Charakters, gegebenenfalls in Mischung mit Haftmitteln, Netzmitteln, indifferenten Streckungsmitteln oder anderen fungiciden Stoffen. — Z. B. verwendet man 6 Teile *Phenylbenzylarsinsäure*, 6 Teile *Oxalsäure* u. 88 Teile *Talkum* oder *Nitrophenylbenzylarsinsäure* u. *KHSO₄* oder *Aminophenylbenzylarsinsäure* u. *Monochloressigsäure* usw. (D. R. P. 518 699 Kl. 45 I vom 18/12. 1928, ausg. 19/2. 1931.) SARRE.

Richard Schögl, Wien, Pflanzenschutzmittel, bestehend aus den schwefelhaltigen Abwässern, die bei der Erzeugung von künstlichen Gebilden aus *Viscose*, besonders bei der Kunstseiden- u. Filmerzeugung anfallen, gegebenenfalls mit Zusatz von anderen Pflanzenschutzmitteln u. von Stabilisatoren für Polysulfide, wie z. B. Zuckerarten, Seife, Leim usw. (Oe. P. 122 023 vom 17/3. 1930, ausg. 25/3. 1931.) SARRE.

Gehr. Avenarius, Berlin, Verfahren zur Herstellung von kältebeständigem Obstbaumkarbolinuum aus Steinkohlenteerölen, dad. gek., daß den Steinkohlenteerölen Braunkohlenteeröle D. von etwa 0,88—0,92 in Mengen bis zu etwa 25% zugesetzt werden. Hierdurch wird die Abscheidung fester Bestandteile mit Sicherheit vermieden. (Oe. P. 122 527 vom 13/1. 1930, ausg. 25/4. 1931. D. Prior. 12/1. 1929.) GRÄGER.

J. Kis, Nagyujváros, Schädlingsbekämpfungsmittel, dad. gek., daß man zu der aus den wirksamen Stoffen wie CuSO_4 , BaCl_2 , S-Pulver u. dgl. bestehenden Zerstäubungsfl. 2—4% Rohterpentin oder andere trocknende Öle oder Lackemulsionen zumischt. (Ung. P. 88 781 vom 1/9. 1924, ausg. 1/10. 1930.) G. KÖNIG.

James R. Neilson, Toledo, und Earl M. Morley, Delta, V. St. A., Verfahren zum Zerstäuben von insekticiden Mitteln. Das Insekticid wird in feinverteilter Form mit einem Bindemittel in Stabform gepreßt, mehrere solcher Stäbe in die Kammer einer Spritze eingebracht u. dort durch einen Flüssigkeitsstrom gel., der das Insekticid mit sich führt u. im Kopf der Spritze zerstäubt wird. — Z. B. formt man die Stäbe aus $\frac{1}{2}$ Teil *Nicotinöl*, $\frac{3}{4}$ Teil braunem Zucker, $\frac{3}{4}$ Teil Gummi arabicum u. $\frac{1}{4}$ Teil W. In ähnlicher Weise kann man *Bleiarсенат* verwenden. (A. P. 1 781 188 vom 1/8. 1929, ausg. 11/11. 1930.) THIEL.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., Mittel zur Bekämpfung von Insekten-schädlingen, wie Erdflöhen, Rapsglanzkäfern u. dgl., bestehend aus einem pulverigen Gemisch von *Nitrobenzol*, Stoffen, welche, wie *Oglum animale*, durch Geruchsentw. abschreckend auf die Schädlinge wirken, u. festen saug-

fähigen Stoffen, wie Infusorienerde, u. vorteilhaft noch Stoffen, welche die Haftfähigkeit des Mittels zu begünstigen vermögen. (D. R. P. 516 373 Kl. 451 vom 20/4. 1923, ausg. 22/1. 1931.) SARRE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

B. Kamiński, *Einige Bemerkungen über die sogenannte Flotation*. Die Flotationsvorgänge (Trennung von ZnS von Bleiglantz mittels Ölemulsionen) lassen sich auf Grund des elektr. Potentials an der Phasengrenze erklären (vgl. BULL. C. 1929. II. 477 u. KAMIŃSKI, C. 1930. II. 1041). Wss. Ölemulsionen sind negativ geladen, während PbS an der Grenze mit W. positive Ladung annimmt. Dielektrika wie SiO₂ u. ZnS laden sich an der Grenzfläche negativ, worauf die ungenügende Benetzung der Zinkblende durch Öl zurückzuführen ist. Gibt man zur Suspension des dielekt. Sulfids (ZnS) ein Salz eines solchen Kations, dessen Sulfid schwerer l. ist u. die Elektrizität zu leiten vermag (AgNO₃, CuSO₄), so wird sich das ZnS mit einer dünnen Schicht des leitenden Sulfids überziehen, dadurch die negative Oberflächenladung verlieren, positiv geladen u. dadurch der Einw. der Ölemulsion zugänglich gemacht werden. (Przemysł Chemiczny 15. 201—02. 5/6: 1931.) SCHÖNFELD.

A. K. Morosow, *Entflammbarkeit von Sulfidstaub in Metallbergwerken*. Die Sprengarbeiten in Sulfidbergwerken setzen große Mengen SO₂ u. H₂S in Freiheit, wobei der Sulfidstaub sich explosionsartig entzünden kann. Zwecks Vorbeugung wird Befuchten der Arbeitsstellen u. Beseitigung von Staubaufhäufungen empfohlen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 258—61.) SCHÖNFELD.

Ilja Westermann, *Beitrag zur Deutung der Metallverflüchtigungsprozesse*. (Vgl. C. 1931. I. 750.) Vf. zeigt durch Temp.-Messungen der Oberfläche eines Pb-Regulus in der Kupelle während des Treibprozesses, daß die Temp. der sich oxydierenden Metalloberfläche um so höher steigt, je kleiner das Metallteilchen wird. Außerdem nimmt der bei der Verbrennung flüchtige Anteil gegenüber der von der Kupelle aufgezogenen Menge PbO mit Abnahme des Gewichts des eingesetzten Pb-Regulus stark zu. Die Temp.-Steigerung der oxydierenden Metalloberfläche wird auf die mit kleiner werdendem Regulus sinkende Wärmeabgabe an die Kupelle infolge der schnell schwindenden Berührungsoberfläche zwischen Regulus u. Kupelle zurückgeführt. — Vf. überträgt diese Erkenntnis auf den Konverterprozeß beim Verblasen von Bronze. Die Tatsache, daß nur bei Koksatzsatz zur Charge der größte Teil des Sn als SnO₂ flüchtig geht, wird von Vf. durch folgende neben- u. hintereinander sich abspielende Teilvorgänge erklärt: 1. Oxydation zu SnO₂ durch den durchströmenden Luftsauerstoff; 2. Red. des Oxyds durch festen Koks zu Metall in feiner tröpfchenförmiger Verteilung; 3. Oxydation der Metalltröpfchen zu SnO₂ durch den Luftsauerstoff unter starker Verflüchtigung; 4. Fortführen des SnO₂-Rauches durch die durchströmenden Gase. (Metall u. Erz 28. 214—17. Mai 1931.) COHN.

Arvid Johansson, *Eine Beschickungsberechnungsmethode*. Das Prinzip der Berechnungsmethode besteht darin, daß für jedes Erz ein für alle Male dessen Überschub oder Bedarf an reinem CaCO₃ für die Bldg. einer Schlacke von gewissem Silicatgrad berechnet wird. Mit Hilfe dieses Wertes wird der Kalkbedarf bzw. der evtl. notwendige SiO₂-Zusatz für die gesamte Beschickung berechnet. Die Methode wird an Hand eines Beispiels erläutert. (Jernkontorets Annaler 1931. 230—36.) R. K. MÜLLER.

Thews, *Zur Entzinkung von Bleischlacken*. Vf. beschreibt kurz die bekannten Verf. zur Entzinkung von Bleischlacken. Das „Pape“-Verf., bei welchem die Bleischlacke mit 20% Kokslein briktettiert auf Rosten durch Unterwind verblasen wird. — Einige chem. Verf., welche die Schlacke mit H₂SO₄ behandeln, die Säure durch chlorierende Röstung zurückgewinnen u. dann das Zn mit W. auslaugen. — Das Wälzverf. u. das Entzinken im Schachtofen. — Besonders geht Vf. auf das ANACONDA-Verf. (D. R. P. 491 625) ein, bei welchem in ein fl. Bad der Schlacke Luft mit einem großen Überschub an Brennstoff in fester oder gasförmiger Gestalt eingeführt u. das Zn zunächst reduziert u. metall. aus dem Schlackenbad ausgetrieben wird. Erst an der Luft wird das Zn reoxydiert. Ähnlich arbeitet das Verf. nach D. R. P. 232 479. — Durch die fast restlose Entfernung von Zn u. weitgehende Reinigung der Schlacke von anderen Verunreinigungen wie Sn, Pb, Cu — was besonders bei überschüssigem Zusatz von metall. Fe gelingt —, wird die Endschlacke für den Eisenhochofenprozeß verwendbar. (Metallbörse 21. 339—40. 436. 21/2. 1931.) COHN.

N. P. Assejew und I. D. Zaregorodtzew, *Untersuchung und Aufarbeitung der zinkhaltigen Bleischlacken am Ridder*. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1930. 1625—43.) SCHÖNFELD.

C. W. Carstens, *Zur Frage des Titanminerals in den ultrabasischen titanhaltigen Schlacken*. Das in Ti-haltigen Aluminatschlacken u. Alzementklinkern vorkommende braungelbe bis farblose, astförmig entwickelte Ti-Mineral wurde von Vf. (vgl. C. 1928. I. 3045) als TiO aufgefäht. Spätere Unterss. (C. 1931. I. 2529) machten jedoch die Identität mit Perowskit wahrscheinlich. — Zur Entscheidung dieser Frage wurden die betreffenden Schlacken u. Klinker mit Soda u. HCl behandelt. Die Isolierung gelang nicht vollständig, doch machte die chem. Analyse des Rückstandes die Anwesenheit von Perowskit wahrscheinlich. — Ein von **H. Bräkken** angefertigtes Pulverphotogramm zeigte überwiegend kub. indizierbare Linien (Periode $3,795 \pm 0,005 \text{ \AA}$). Es ist somit sicher, daß das betreffende Mineral Perowskit ist. TiO ist also als Schlackematerial bis jetzt nicht nachgewiesen worden. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 77. 504—05. Mai 1931. Trondhjem.) SKALIKS.

Walter Luyken und Ernst Bierbrauer, *Untersuchungen über die Stückigmachung von Siegerländer Feinspat durch Verkoken mit Kohle*. Es wird über Verss. berichtet, Siegerländer Feinspat mit Kokskohle zu mischen u. zu verkoken, wobei das Verkoken in einem kleinen Vers.-Ofen, sowie in einer Kokereianlage durchgeführt wurde. Die Stückigkeit, Sturzfestigkeit u. Rk.-Fähigkeit des erhaltenen „Erzkokes“ wird in Abhängigkeit des Feinspatzusatzes untersucht, wobei festgestellt wird, daß bei Erzzusätzen bis zu 50% ein gutstückiges Erzeugnis erzielt wird, in dem das Erz bereits weitgehend zu Metall reduziert ist. Ferner wird über ältere Erfahrungen beim Einbinden von Erzen u. Gichtstaub im Koks berichtet, u. es werden Unterss. über die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des erhaltenen Erzkokes durch die Schwermetalle Fe u. Mn, sowie durch Zusätze von Verb. der Alkalimetalle u. Erdalkalien durchgeführt. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 505. Mai 1931. Düsseldorf, Mitt. K. W.-I. Eisenforschung.) EDENS.

Rudolf Vogel und Günther Ritzau, *Über das ternäre System Eisen-Schwefel-Kohlenstoff*. (Vgl. C. 1931. I. 3388.) Vf. gibt eine Methode an, um den Verlauf einer Mischungslücke in ternären Systemen zu errechnen, falls eine Hälfte des Astes der Mischungslücke durch Abkühlungskurven ermittelt worden ist. Mittels dieses Verf. ermittelt Vf. den Verlauf der Mischungslücke im ternären System Fe-S-C u. bespricht an Hand von Schnittbildern u. des hieraus ermittelten Realschaubildes den Verlauf der primären Erstarrungsflächen; ferner werden die Erscheinungen der primären vor Beginn der Krystallisation vorhandenen Entmischungen u. der sekundären u. tertiären Entmischungen, die nach Ablauf eines Teiles der Erstarrung eintreten, eingehend diskutiert. Es wird eine Vierphasenebene bei 1100° ermittelt, bei der folgendes Gleichgewicht vorhanden ist: Schmelze 1 \rightarrow Schmelze 2 + γ + Fe₃C, wobei die Schmelze 1 die Zus.: 0,8% S; 4% C u. die Schmelze 2 die Zus.: 29,5% S, 0,25% C besitzt. Eine weitere ternär-eutekt. Vierphasenebene ist bei 975° vorhanden, wobei das ternäre Eutektikum die Zus.: 0,15% C, 31% S aufweist. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 549—56. Mai 1931. Göttingen.) EDENS.

E. W. Colbeck und N. L. Evans, *Die Entschwefelung und Reinigung von Grauguß durch Soda*. Nach einer Beschreibung des Verf. u. der Wirkungsweise desselben wird über Verss. mit Gußeisen aus dem Kupolofen, ferner mit Stahlguß u. Tiegelstahl berichtet. An Laboratoriumsschmelzen wird der Einfluß des verschiedenen S-Geh. des Eisens untersucht, wobei festgestellt wird, daß die Entschwefelung um so größer ist, je höher der S-Geh. des Metalls; außerdem wird der Einfluß der Sodamenge u. der Einwirkungsdauer untersucht, wobei gefunden wird, daß die Entschwefelung ungefähr proportional der zugegebenen Sodamenge u. fast unabhängig von der Einwirkungsdauer (zwischen 5 u. 14 Min.) ist. Die Anwendung des Verf. u. die Einw. der Soda auf das feuerfeste Material werden kurz gestreift. (Foundry Trade Journ. 44. 305—06. 30/4. 1931.) EDENS.

—, *Die Schweißisenindustrie*. Es wird auf die Vorteile des Puddel Eisens eingegangen, ferner auf die Bestrebungen, das Schweißisen zu verbessern, sowie auf die Notwendigkeit, den Brennstoffverbrauch beim Puddeln zu verringern, falls das Schweißisen mit dem gewöhnlichen Stahl konkurrenzfähig sein soll. (Iron Coal Trades Rev. 122. 654—55. 24/4. 1931.) EDENS.

J. C. Woodson, *Elektrisch beheizte Glühöfen für die Stahlindustrie und ähnliche Industrien.* (Am. Metal Market 38. Nr. 64. 3. 3/4. 1931. — C. 1931. I. 3163.) EDENS.

William G. Humpton, F. P. Huston und Robert J. Mc Kay, *Bearbeitung nickelbeschlagener Stahlplatten.* (Am. Metal Market 38. Nr. 67. 9. Nr. 68. 10. 10/4. 1931. — C. 1931. I. 2386.) EDENS.

A. K. Nowak, *Paketieren von Gußeisenbohrspänen und Stahldrehspänen.* (Am. Metal Market 38. Nr. 75. 11—12. 21/4. 1931.) EDENS.

Harold Carpenter, *Nichtrostende Metalle.* Es wird auszugsweise über eine Arbeit berichtet, in der nach kurzen Erörterungen über die Entdeckung der nichtrostenden Stähle auf die Erhöhung der Passivität u. Korrosionsbeständigkeit durch Cr-Zusatz, ferner auf den Einfluß der Zus. u. der Wärmebehandlung von Cr-Stählen hierauf eingegangen wird. Außerdem werden die Eigg. u. das Verh. der nichtrostenden Ni-Stähle besprochen. Schließlich werden die verschiedenen Arten der nichtrostenden Stähle u. ihre Warmverarbeitungseigg. erörtert. (Iron Coal Trades Rev. 122. 690—91. 1/5. 1931.) EDENS.

G. Wenzel, *Die neue Zinkoxydhütte der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke in Oker.* In der neuen Oxydanlage wird im Schachtofenbetrieb eine Mischung von 80 Teilen bisher verhalddeter Melierterzschlacke u. 20 Teilen zinkreicher Bleischlacke mit etwa 20% Zn, 11,5% SiO₂, 13,5% BaO, 6,5% S, 21% Fe verarbeitet. Die Schlacken werden gebrochen, in Kugelmühlen fein gemahlen u. unter Zusatz von ca. 16 Teilen Kokslösche u. 3—4 Teilen Pech zu 80 Teilen Schlacke durch Ringpressen in Stückform (Eiforbriketts) gebracht. Die Menge des zugesetzten Red.-Kokses ist dabei von entscheidendem Einfluß auf die Durchsatzfähigkeit der Öfen u. den Zn-Geh. der Austräge. Unter gleichzeitiger Erzeugung eines Armsteins mit 7,5—8% Cu (= 75—85% des gesamten Schlackenkupfers) werden bei der Schachtofenentzinkung ca. 85% des Schlackenzinks in Form eines Zinkoxyds mit 73—74% Zn u. 4—6% Pb gewonnen. Einzelheiten des Verf. vgl. Original. (Metall u. Erz 28. 157—63. April 1931.) COHN.

W. J. Jenni und R. F. Spooner, *Zinkverhüttung in Mexiko.* Vff. geben eine vollständige Übersicht über die Anlagen der neuen Zinkhütte in Rosita (Mexiko). (Amer. Metal Market 38. Nr. 80. 3. 28/4. 1931.) COHN.

Foster S. Naething, *Die Evans-Wallower Elektrolytzinkanlage.* Vf. beschreibt eine Elektrolytzinkanlage, die nach dem TANTON-Verf. mit hohen Stromdichten u. hohen Säuregeh. arbeitet. Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten des so gewonnenen sehr reinen Zinks (99,99%) werden besprochen. (Amer. Metal Market 38. Nr. 76. 5. 22/4. 1931.) COHN.

R. S. Dean, *Die Reduktion von Zinkerzen durch Methan.* Vf. beschreibt die wirtschaftlichen Vorteile, welche eine techn. Ausnutzung der Rk. $ZnO + CH_4 \rightarrow Zn + CO + 2 H_2$ verspricht. Diese Rk. ist mit sinkender Temp. nur wenig reversibel. Die Verbrennungswärme der Rk.-Gase $CO + 2 H_2$ genügt für einen Ofen mit 36,2% Wärmenutzungseffekt zur Aufrechterhaltung der Rk.-Temp. Der Bau eines Ofens mit so hohem Wirkungsgrad werde ermöglicht durch die niedrige Arbeitstemp. (900—1000°) u. die große Wärmeleitfähigkeit sowohl der bei diesen Temp. anwendbaren Metallretorten, wie auch der Verbrennungsgase mit hohem H₂-Geh. — Es werden die Vorteile dieser Methode gegenüber dem alten Red.-Verf. mit C bzw. CO erörtert. Der Prozeß erfordert kontinuierliche Arbeit im Gegenstromprinzip (Erzcharge gegen Gastrom). Infolge der niedrigen Arbeitstemp. ist die Lebensdauer der Öfen sehr groß u. das erzeugte Zink fast Sb-frei. Es ergibt sich die Möglichkeit, viel Pb-reichere Erze direkt zu verhütten. Die Bldg. von Zinkoxyd u. Staub in den Kondensationsgefäßen fällt fast fort. — Das Verf. ist aus Laboratoriumsverss. bereits in das Stadium halbtchn. Produktion gekommen. (Amer. Metal Market 38. Nr. 80. 5. 28/4. 1931.) COHN.

Russel B. Caples, *Gewinnung von Zink aus Bleischachtofen-schlacke.* Vf. beschreibt eine Anlage zur Verarbeitung von täglich ca. 300 t fl. Schlacken aus dem Pb-Schachtofen mit mehr als 10% Zn. Durch Verblasen mittels eines Kohlestaub-Luftgemisches in einem Wassermantelofen werden ca. 85% des Zinks in Form eines 70%ig. Zinkoxyds gewonnen, das einer nahen Zinkelektrolyse zugeführt wird. — Vf. beschreibt außerdem kurz ein Verflüchtigungsverf. derselben Schlacken im elektr. Ofen, bei welchem neben Zinkoxyd ein hochhaltiges Fe-Prod. mit mehr als 85% metall. Fe gewonnen wird. — Die Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Methoden in Verbindung mit Zinkweiß-, Lithopone- u. Elektrolytzinkanlagen werden diskutiert. (Amer. Metal Market 38. Nr. 81. 3. 29/4. 1931.) COHN.

W. A. Wanjukow, N. N. Muratsch und A. N. Genwarski, *Versuche zur Ausarbeitung eines Verfahrens zum Schmelzen von fein niedergeschlagenem Zinnpulver*. Das Sn-Pulver wurde hergestellt durch Extraktion von Weißblech mit Cl, Überführung des SnCl₄ in SnCl₂ u. Niederschlagen des Sn aus der Lsg. mit Zn. Es wurde zu Platten gepreßt, die 79,38% Sn, 6,7% SnCl₂, 2,3% FeCl₃, 2,04% SnCl₂ enthielten. Schmelzvers. mit verschiedenen Salzen u. organ. Fl. führten zu folgenden Ergebnissen: KCN ergab nur eine Ausbeute von 52% des verwendeten Sn-Pulvers; der Rest erlag der Oxydation, Verschlackung u. Verflüchtigung. Geschmolzenes ZnCl₂ war infolge der hohen D. völlig ungeeignet, da das Sn-Pulver nach oben steigt u. verbrennt; auch ein Zusatz von CuCl₂ zum ZnCl₂ führte nicht zum Ziele. Schmelzen mit CaCl₂ ergab sehr gute Resultate bei elektrolyt. abgeschiedenem, krystallin. Sn-Pulver, nicht aber bei sehr feinem Sn-Pulver. Na₂CO₃ ergab unbefriedigende Resultate infolge der hohen Temp. der Schmelze. Sehr gute Ergebnisse wurden beim Schmelzen des Pulvers unter Kolophonium bzw. Erdölgoudron erhalten (Ausbeute 90%). (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetyne Metally*] 1931. 204—10.) SCHÖNFELD.

D. R. Tullis, *Die Verwendung von gereinigten Metallen in der Gießerei*. Es wird das Verf. besprochen, Al u. Al-Legierungen mittels Durchleiten von Cl-Gas zu entgasen u. zu verbessern. Allerdings ist hiermit vielfach ein starkes Kornwachstum verbunden, was durch Zusatz eines sehr stark keimwirkenden Mittels behoben werden kann. An verschiedenen prakt. Beispielen wird der Einfluß einer Entgasung von Al u. Al-Si-Legierungen mittels reinem Cl-Gas sowie nach einem sogenannten B. C. L. Verf. — mit Bortrichlorid — auf das Gefüge u. die Festigkeitseigg. untersucht. Die Vorteile des B. C. L.-Verf. werden besonders hervorgehoben. (Foundry Trade Journ. 44. 321—26. 328. 7/5. 1931.) EDENS.

W. Koch, *Behandlung von Handelsaluminium und Aluminiumlegierungen mit Chlorgas und Stickstoff. Kornverfeinerung und Vergütung*. (Ztschr. Metallkunde 23. 95—96. März 1931. — C. 1931. I. 2109.) WEISZENBERG.

Naoto Kameyama und Atsushi Naka, *Die Dichten von geschmolzenem Kryolith und einer Schmelze aus Kryolith und Bariumfluorid*. Vff. bestimmen die D.D. von Kryolith u. von Schmelzen aus Kryolith u. BaF₂ bei Temp. zwischen 950 u. 1122° durch Feststellung des Gewichtsverlustes eines an dünnem Pt-Faden hängenden Pt-Gewichts, welches in die im Pt-Tiegel befindliche Schmelze eintaucht. Die Verss. sollen die günstigste Zus. der Schmelze für die elektrolyt. Al-Gewinnung nach dem 3-Schichtenverf. ermitteln. Die Messungen werden in Tabellenform mitgeteilt. (Chem. News 142. 339. 29/5. 1931. Tokio, Univ.) ASCHERMANN.

Edmund Richard Thews, *Flußmittel beim Schmelzen und Umschmelzen von Aluminium*. Vf. unterscheidet 3 Arten von Flußmittel: 1. mechan., 2. chem. wirkende (Zers. der Oxyde), 3. verdampfende (Trennung der Oxyde u. Krätze). Vf. weist auf die Notwendigkeit von Flußmitteln in manchen Fällen hin. Al₂O₃-lösende F-haltige Flußmittel beim Umschmelzen von Al bestehen vorteilhaft aus NaCl-CaF₂ oder NaCl-Kryolith. Es werden als Beispiel eine Reihe von Flußmittelmischungen angegeben. Versuchsweise sind auch die einzelnen Bestandteile dieser Mischungen, jedoch ohne Erfolg, benutzt worden. Als verdampfende Flußmittel kommen Chlorzink u. Salmiak in Betracht. Erfahrungen mit verdampfenden Flußmitteln werden angegeben. (Metallbörse 21. 147—48. 24/1. 1931. 195—96. 31/1. 1931.) WEISZENBERG.

T. D. Stay, E. M. Gingerich und H. J. Rowe, *Gleichmäßiger Aluminiumguß wird durch Fortschritte in der Gießereipraxis erhalten*. Die Vff. besprechen ausführlich die notwendigen Kontroll-u. Verhütungsmaßnahmen beim Gießen von Al. (Foundry 58. Nr. 23. 72—75, 103. 1/12. 1930. Nr. 24. 52—55. 76. 15/12. 1930.) WEISZENBERG.

H. Meyer, *Über die Wirksamkeit der Arbeitslösungen im Cyanidprozeß*. Nach Vorunterss. hinsichtlich der physikal. u. chem. Beschaffenheit der Probeerze werden an Hand eingehender prakt. Verss. u. theoret. Erwägungen die folgenden Probleme im Cyanidprozeß erörtert: Lösungsvorgänge; Einfluß der Cyanidkonz.; der Alkalinität der Laugen; des Laugeüberschusses; der Laugtemp. — Es werden die für Diffusionsvorgänge aufgestellten Gesetze von FICK, NERNST, WALDEN, STOKES u. KOHLRAUSCH über den Verlauf heterogener Rkk. bei hydrometallurg. Prozessen, das EINSTEINSCHES Gesetz für die Viscosität der Trüben bestätigt u. Erkenntnisse für die Art der Laugung gezogen. Erstrebenswert sind: Rasche Diffusion, daher reine Lsgg., rasche Sickerung, kräftige Rührung. — Die prakt. mögliche Extraktion, Größe der Anlage, Trennung von Sanden u. Schlämmen, Beginn der Eindickung von Trüben, wirtschaftlichste Laugtemp., Verwendung von Schutzalkalien, Einfluß der Cyanidkonz. auf die Gold-

extraktion, die Beziehungen zwischen Laugezeit u. Extraktion werden auseinander gesetzt. (Metall u. Erz 28. 261—80. Juni 1931.) SILLE.

E. T. Ellis, *Reine Chemikalien als Fällungsmittel für Edelmetalle*. Vf. schlägt vor, zur Abscheidung von wertvollen Metallen aus Lsgg. die Ausfällung mit Hilfe von billig rein zu erhaltenden Chemikalien mehr, als bisher üblich, zu benutzen. Am Beispiel des Au zeigt er eine Reihe geeigneter Reagenzien: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ fällt Au als Metall, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ als Sulfid; SbCl_3 scheidet aus Chloridlsgg. das Au metall. ab, ebenso FeSO_4 . Mit MgO läßt sich Au als Oxyd ausfällen; aus neutralen AuCl_3 -Lsgg. kann man mit KCN Au als gelbes Cyanid abscheiden; KOH fällt Oxyd u. Hydroxyd nebeneinander, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ scheidet Metall ab, ebenso $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. — SnCl_2 eignet sich für Chloridlsgg., aus denen es fein verteiltes Metall frei macht. ZnO fällt Au als Oxyd. — Außer diesen Chemikalien, auf die Vf. näher eingeht, empfiehlt er für den gleichen Zweck noch: HCOOH , Gallussäure, HgNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na-Acetat, K-Citrat, KCNS , K-Tartrat, Na_2S , Na-Tartrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Gerbsäure u. Weinsäure. (Metal Ind. [London] 38. 377—78. 10/4. 1931.) HARTNER.

Friedrich Ahlfeld, *Vorkommen und Gewinnung des Goldes im andinen Bolivien*. Es wird ein kurzer Überblick über die geograph. Ausdehnung u. geolog. Struktur der Lagerstätten gegeben. Größere Bedeutung haben die fluviatilen Goldseifen mit Au-Gehh. bis 2 RM. pro cbm Gestein. Diese Seifen werden gewöhnlich hydraul. unter Ausnutzung des Gefälles natürlicher hochgelegener Wasserreservoirs gewaschen, wobei das feine Material Holzgerinne passiert, auf deren mit Querrippen versehenen Böden sich das spezif. schwere Metall absetzt. Dieses Vorkonzentrat wird alle paar Wochen ausgeräumt, auf Setzmaschinen u. Herden weiter konzentriert u. das Au durch Amalgamation gewonnen. (Metall u. Erz 28. 163—67. April 1931.) COHN.

Paul M. Tyler und R. M. Santmyer, *Die Platinmetalle. Charakteristiken, Verwendung, Vorkommen und Preise dieser seltenen Metalle*. Zusammenfassende Darst. (Canadian Mining Journ. 52. 354—58. 3/4. 1931.) KLEVER.

—, *Die Raffinationsanlage für wertvolle Metalle in Acton. Moderne Raffinationsprozesse für Platin und Platinmetalle*. Über die Entstehung der Raffinationsanlage in Acton, in der Edelmetalle wie Pt u. Pt-Metalle aus den Rückständen des Mond-Nickelprozesses u. anderer Metallgewinnungsprozesse gewonnen werden, wird kurz berichtet, ferner werden Anlagen, Raffinationsprozeß sowie Ausbeute u. Kosten derselben beschrieben. Schließlich werden die Eigg. u. Verwendung der Pt-Metalle kurz erörtert. (Chem. Age 24. 365—66. 25/4. 1931.) EDENS.

K. Altmannberger, *Leichtmetalle im Automobilbau*. Übersicht über die anlässlich der Internationalen Automobilausstellung, Berlin 19/2. 1931 ausgestellten Leichtmetalle. (Aluminium 13. Nr. 5. 1—3. 15/3. 1931.) WEISZENBERG.

E. Voce, *Die Kupfer-Silicium- und Kupfer-Silicium-Manganlegierungen*. Vortrag. Cu-Si-Legierungen von 3—6,5% Si sind geeignet für Gußlegierungen mit guter Bearbeitbarkeit, Legierung mit 4,5% Si ähnelt der brit. Admiralitätsbronze. Mechan. Eigg. in Tabelle zusammengestellt. Legierung mit 3—4,5% Si günstig für Kalt- u. Warmverformung, auch korrosionsbeständig gegen H_2SO_4 . Cu-Si-Mn-Legierungen mit 2 bis 5% Si u. 0—5% Mn werden in amerikan. chem. Industrie bereits angewendet. Legierung mit 3,5% Si u. 1% Mn mit „Everdur“ bezeichnet, Brinellhärte 90—120, warmwzbar. (Metall 1931. 64. 7/6.) NIKLAS.

M. Niessner, *Neuere Prüfungsmethoden in der Metallkunde*. Vf. erläutert den chem. Teil der Materialprüfung. (Österr. Chemiker-Ztg. 34. 88—90. 15/5. 1931.) PANG.

E. G. Herbert und M. I. Mech, *Härten von Metallen durch rotierende magnetische Felder*. Im wesentlichen bereits referiert C. 1931. I. 3718. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 3. 219—21. April 1931.) LORENZ.

E. G. Herbert, *Härten von Metallen durch rotierende magnetische Felder*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden weitere Unterr., besonders an Co-Stählen, u. bei verschiedenen Tempp. mitgeteilt. Die besten Ergebnisse werden durch 2 Min. lange magnet. Behandlung bei Tempp. bis zu 200° erzielt. — Vf. nimmt an, daß die magnet. Behandlung period. Änderungen im Elektronensystem der Atome hervorruft, die dann period. Änderungen der molekularen Kohäsion bedingen. Dies müßte auch andere Eigg. wie die Härte beeinflussen; period. Änderungen nach der magnet. Behandlung ließen sich bisher bei der Duktilität u. beim Magnetismus nachweisen. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 4. 9—13. Mai 1931.) LORENZ.

H. H. Giles, *Behandlung von dünnem Blechschrott im Walzwerk für verzinnztes Grobblech und Feinblech*. (Am. Metal Market 38. Nr. 69. 9. 11/4. 1931.) EDENS.

Hans A. Horn, *Die Schweißung von Kupfer-Nickellegierungen*. Schweißvers. mit Cu-Ni-Legierungen (70 u. 80% Cu) zeigten gute Ergebnisse. Die Zerreißfestigkeit betrug mit 34—38 kg/qmm im Mittel 96% der des Mutterwerkstoffes, die Biegewinkel erreichten durchweg 180°, auch der Faltprobe widerstanden die Schweißungen, ohne zu brechen. Als Zusatzwerkstoff wurden Streifen des gleichen Materials gebraucht, als Flußmittel eignen sich die üblichen Kupferschweißpasten. Bei dünnen Blechen arbeitet man nach der üblichen Linksschweißmethode, bei Blechen, die stärker sind als 2,5 mm, ergibt die Rechtsschweißung bessere Resultate. (Apparatebau 43. 112—15. 15/5. 1931. Berlin-Charlottenburg.) LÜDER.

E. Stine, *Untersuchungen über das Lichtbogenschweißen*. Um die Zusammenhänge zwischen der elektr. Schweißbarkeit von Stählen u. ihren Gehalten an C, Mn, Si festzustellen, hat Vf. eine große Zahl von Schweißvers. durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Schweißungen immer dann porenfrei u. zäh wurden, wenn bei einem bestimmten C-Geh. eine gewisse Menge Mn u. Si vorhanden war, z. B. bei 0,2% C ist ungefähr 0,21% Si u. 0,40% Mn notwendig, damit gute Schweißungen entstehen. Bei abweichenden Gehalten kann man die fehlenden Bestandteile durch Zusatz geeigneter Flußmittel in die Schweißung einführen. (Gas Age-Record 67. 847—48. 30/5. 1931. Cleveland, Ohio.) LÜDER.

Hans Hornauer, *Mitteilungen aus der Praxis über Goldbäder*. Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über die elektrolyt. Vergoldung. Es werden die Vorbereitung der zu vergoldenden Gegenstände, Polieren u. Entfetten, Anodenform, -größe u. -abstand, die günstigsten Bäderzusätze u. deren Einfluß sowie der Einfluß von Temp., Stromdichte u. Zusatz von Fremdsalzen auf die Tönung der Vergoldung besprochen. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 34. 156—57. 11/4. 1931.) COHN.

Ch. Ziegler, *Verwendung von Silber- und Goldplattierungen für die Herstellung von Apparaten für die chemische Industrie*. Vortrag über Herst. u. Eigg. der Ag- u. Au-Plattierungen. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis 220—21. März 1931.) R. K. M.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **George G. Thomas**, Arizona, *Schaumschwimmverfahren*. Die freie Metalle enthaltenden Erze werden aufgeschlämmt, worauf die l. Salze z. B. durch Na₂CO₃ gefällt werden. Die p_H soll höchstens 9 betragen. Dann werden die gewöhnlichen Schwimmmittel zugesetzt u. das Erz flotiert. (A. P. 1 802 989 vom 26/1. 1929, ausg. 28/4. 1931.) GEISZLER.

Carl Goetz, Berlin, *Verfahren zur Aufbereitung von Erzen*, dad. gek., daß das Aufbereitungsgut durchweg zu kolloidaler Feinheit zerkleinert wird, um dann, in einer Fl. als Dispersionsmittel aufgeschwemmt, in an sich bekannter Weise in seine Bestandteile entsprechend der Verschiedenartigkeit ihrer Eigg. im kolloidverteilten Zustand nach kolloidtechn. Verf. getrennt zu werden. — Die schwebenden Bestandteile werden zeitlich verschieden zum Ausflocken gebracht u. auf diese Weise getrennt. (D. R. P. 525 811 Kl. 1 c vom 29/1. 1927, ausg. 29/5. 1931.) GEISZLER.

Bernhard Young, Frankfurt a. M., *Durchführung exothermischer Umsetzungen*, dad. gek., daß bei beheizten Drehöfen oder Drehtrommeln in die Zone, in welcher die Hauptumsetzungen verlaufen, Körper eines anderen, an der Rk. nicht teilnehmenden Materials (Metall-, Schamottekörper o. dgl.) in solcher Menge eingeführt werden, daß sie sich mit dem Material mischen u. vollständig vom Material umhüllt werden, so daß sie die entwickelte Wärme aufnehmen u. abführen können. — Umsetzen des Gutes an den Ofenwänden u. Klumpenbildg. werden vermieden. (D. R. P. 525 234 Kl. 40 a vom 11/10. 1929, ausg. 21/5. 1931.) KÜHLING.

Intermetal Corp., übert. von: **Colin G. Fink** und **Leslie G. Jenness**, New York, *Verarbeiten von Tantal und Columbium enthaltenden Erzen*. Die feingemahlene Erze werden mit Mischungen von HF u. organ. Säuren, besonders Oxalsäure, versetzt u. die erhaltenen Lsgg. mittels NH₃ gefällt. Es scheiden sich die Hydroxyde des Ta u. Cb ab. (A. P. 1 802 242 vom 20/5. 1926, ausg. 21/4. 1931.) KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **Walter O. Borchardt**, Mountain Lakes, V. St. A., *Reinigung zinkhaltiger Stoffe* von wasserunl. Verb. des Ca u. Mg. Die feingemahlene Rohstoffe, besonders sulfid. Erze u. Konzentrate, werden mit W. u. der zur Zers. der vorhandenen Verb. des Ca u. Mg erforderlichen Menge H₂SO₄ gemischt u. so oft u. mit so viel W. gewaschen, bis das entstandene MgSO₄ u. CaSO₄ herausgel. ist. (A. P. 1 799 278 vom 8/12. 1928, ausg. 7/4. 1931.) KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., übert. von: **William C. Hooley**, Palmerton, Pennsylvania, *Entfernung von Calcium- und Magnesiumverbindungen aus Zinkerzen*. Die aufge-

schlammten Erze werden mit so viel Säure (H_2SO_4 oder HCl) behandelt, daß die Verunreinigungen in I. Verbb. übergeführt werden, während das Zink (ZnS) nicht angegriffen wird. Falls sich bei Anwendung von H_2SO_4 größere Mengen von Gips gebildet haben, die nicht gel. werden können, dann werden diese durch Abschlämmen vom Zinkerz getrennt. (A. P. 1 799 166 vom 26/12. 1928, ausg. 7/4. 1931.) GEISZLER.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **Earl H. Bunce** und **George T. Mahler**, Palmerton, V. St. A., *Reduktion von Zinkerzen u. dgl.* Die fein gepulverten zinkhaltigen Rohstoffe u. die kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel werden für sich zu Stücken passender Form u. Größe gestaltet, in entsprechender Menge u. Lagerung vorerhitzt, in einen von außen beheizten Ofen gebracht u. diesem so viel Luft zugeführt, daß das Reduktionsmittel zu CO verbrennt. Letzteres reduziert die zinkhaltigen Rohstoffe zu Metall, das in Dampfform entweicht. (A. P. 1 804 201 vom 13/7. 1927, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Ronald Campbell Rutherford**, El Paso, V. St. A., *Verarbeiten von Bleierzen.* Die neben Pb Cu , Schwefel u. As enthaltenden Erze werden durch Rösten von der Hauptmenge des Schwefels befreit u. dann reduzierend geschmolzen, wobei das vorhandene Cu mit dem noch vorhandenen Schwefel, fast allem As u. Fe sich verbindet u. als Speise abscheidet. Das von der Speise u. der Schlacke getrennte Pb enthält nur noch höchstens $0,05\%$ As . Es wird in bekannter Weise weiter gereinigt. (A. P. 1 803 771 vom 26/7. 1929, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Aufarbeiten sulfidischer Kupfererze.* Die Erze werden durch Schaumswimmverf. o. dgl. in kupferreiche u. kupferärmere Konzentrate verwandelt. Die kupferreicheren Konzentrate werden, zweckmäßig elektr., geschmolzen u. auf so niedrigen Temp. erhalten, daß Fe verschlackt u. nur ein Teil des Schwefels verflüchtigt wird. Das zurückbleibende Cu_2S wird abgeröstet, mit verd. Säure ausgezogen u. die Lsg. elektrolysiert. Die hierbei regenerierte Säure dient zum Auslaugen neuer Röstprodd. Die ärmeren Konzentrate werden unmittelbar abgeröstet u. wie oben weiter behandelt. (A. P. 1 798 255 vom 6/1. 1927, ausg. 31/3. 1931.) KÜHLING.

R. H. Channing jr., San Francisco, übert. von: **Robert E. Phelan**, **Sherwin P. Lowe**, **Andis B. Clappitt**, **Henry T. König** und **Oscar A. Fischer**, Denver, V. St. A., *Verarbeiten komplexer, Edelmetalle enthaltender sulfidischer Erze.* Die vorzugsweise Cu , Zn , Fe , Edelmetalle u. dgl. enthaltenden Erze werden zunächst selektiv flotiert, wobei Cu u. ein Teil des Fe einerseits, Zn u. sehr wenig Fe andererseits übergehen. Die übergangenen Teile werden geröstet, in bekannter Weise ausgelaugt u. die Lsgg. elektrolysiert. Die Flotationsrückstände u. die Auslaugungsrückstände der Kupfer- u. Zinkkonzentrate werden zwecks Gewinnung der Edelmetalle mit Cyanidlsgg. behandelt. (A. P. 1 801 105 vom 3/11. 1926, ausg. 14/4. 1931.) KÜHLING.

Linn Bradley, Montclair, V. St. A., *Verarbeitung oxydischer Eisenerze.* Die fein verteilten Erze werden bei Temp., bei denen Red. des Eisenoxys, aber kein Schmelzen des entstandenen metall. Fe eintritt, mit einer Mischung von CO u. (wenig) CO_2 behandelt, das entweichende Gas zum Vorerhitzen weiterer Erzmengen verwendet, dann verbrannt, um die nach Red. des Eisenerzes u. magnet. Scheidung des Fe verbleibende u. mit CaO , SiO_2 u. C vermischte Gangart auf die zur Zementbdg. erforderliche u. eine Temp. zu erhitzen, bei welcher die vorhandene Kohle CO_2 zu CO reduziert. Hierbei wird verbranntes Gas verwendet, welches in vorangehenden Ausführungen des Verf. erhalten worden ist. (A. P. 1 800 856 vom 7/4. 1926, ausg. 14/4. 1931.) KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Enteisenen anorganischer Stoffe.* Die Enteisenung der mit reduzierenden Gasen behandelten Stoffe erfolgt mit Cl_2 bei Temp. von 300 bis 500° . (F. P. 38 131 vom 12/3. 1930, ausg. 1/4. 1931. D. Prior. 15/3. 1929. Zus. zu F. P. 682 986; C. 1930. II. 1597.) KÜHLING.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges., und **Wilhelm Rohn**, Hanau, *Verwendung von Eisenlegierungen mit 18–28% Nickel und 3–12% Molybdän für den Bau von Apparaten und Apparateilen mit hoher Wärmeausdehnung und Legierung für diesen Zweck.* Die aus den Legierungen hergestellten Vorr. sind durch hohe mechan. Festigkeit u. Elastizität bei hohen Temp. ausgezeichnet. Das Mo der Legierungen kann ganz oder teilweise durch W ersetzt werden. (D. R. P. 522 280 Kl. 18b vom 24/8. 1928, ausg. 6/5. 1931.) KÜHLING.

T. I. Scheiko, U. S. S. R., *Verfahren zum Reinigen von oxydiertem Zinn.* Das geschmolzene Zinn wird in k. W. gegossen u. die gebildeten Zinngranalien in etwa

dem dreifachen Volumen W. mit 3—5% ZnCl₂ gekocht. Das gereinigte Zinn wird darauf getrocknet u. umgeschmolzen. (Russ. P. 15 936 vom 11/5. 1929, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

Carle R. Hayward, Quincy, V. St. A., *Blei aus Abfallstoffen*. Verbraachte Sammlerplatten oder andere Stoffe, welche neben Pb Oxyde des Pb u. gegebenenfalls As, Sb u. Sn enthalten, werden mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Kohle, einer sauerstoffhaltigen Alkalimetallverb., wie Na₂CO₃, Borax o. dgl., u. einem Flußmittel, wie CaF₂, gemischt u. die Mischung geschmolzen. Das entstandene metall. Erzeugnis wird, gegebenenfalls ohne Trennung von Flußmittel u. Schlacke, mit einer weiteren Menge einer sauerstoffhaltigen Alkalimetallverb. vermischt u. in schmelzfl. Zustand mit Luft oder O₂ behandelt, wobei Sb usw. gel. wird. (A. P. 1 804 054 vom 29/3. 1929, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Porige Bleigegegenstände*. Geformte Legierungen von Pb u. Na werden vor der Behandlung mit W. der Einw. von konz. Alkalilsgg. oder von Luft ausgesetzt. Die Bldg. von Rissen u. Sprüngen wird vermieden. (F. P. 38 141 vom 14/3. 1930, ausg. 1/4. 1931. D. Prior. 21/3. 1929. Zus. zu F. P. 634 032; G. 1928. I. 3469.) KÜHLING.

Copper Deoxidation Corp., V. St. A., *Zerreibliche Metalle*. Die Metalle, besonders Cu, werden aus ihren, zweckmäßig keine Kolloide enthaltenden Lsgg. elektrolyt. auf Kathoden niedergeschlagen, welche mit sehr dünnen Schichten von Dielektrics, z. B. Asphalt, überzogen sind, u. z. B. aus hartem gewalztem Cu bestehen. (F. P. 701 066 vom 27/8. 1930, ausg. 11/3. 1931. A. Prior. 18/9. 1929.) KÜHLING.

Carson Investment Co., Nevada, übert. von: **George Campbell Carson**, San Francisco, V. St. A., *Kupfergewinnung*. Schwefel u. Cu enthaltende Rohstoffe, besonders Speisen, werden der einen Seite eines Ofens mit geeignetem Boden zugeführt, während gleichzeitig von der anderen Seite her kieselsäurereiche Stoffe zugesetzt werden. Der Mitte, in der diese Stoffe zusammentreffen u. schmelzen, wird durch Rohrleitungen Luft zugeführt. Von dem tieferen Ende des Ofens fließt Cu, von dem höheren Ende Schlacke ab. Das abgeflossene Cu wird gegebenenfalls weiter gereinigt. (A. P. 1 803 663 vom 6/4. 1926, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

T. I. Scheiko, U. S. S. R., *Verfahren zur Entfernung des Aluminiums aus den Abfällen der Babbitlegierung*. Die Abfälle werden zunächst bei etwa 100° mit einer verd. Sodalsg. gewaschen, dann längere Zeit mit einer 10%ig. Alkalilsg. behandelt u. gewaschen. (Russ. P. 16 877 vom 10/10. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

Fansteel Products Co. Inc., Chicago, übert. von: **Clarence W. Balke**, Highland Park, V. St. A., *Gewinnung von Tantal*. Geschmolzene Mischungen von K₂TaF₇ u. Ta₂O₅ werden in als Kathode dienenden eisernen Behältern mit einer in senkrechter Richtung beweglichen Graphitanode elektrolysiert. Die abgeschiedene, von der Hauptmenge des Schmelzflusses getrennte M. wird gemahlen u. windgesichtet o. dgl. (A. P. 1 799 403 vom 20/8. 1923, ausg. 7/4. 1931.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Hitzebehandlung von Werkstücken*. 0,5 bis etwa 2,5% Mn enthaltende Magnesiumlegierungen besitzen in Form von Gußblöcken große Beständigkeit gegen zerstörende Einww., verlieren diese Beständigkeit aber beim Verarbeiten der Blöcke, z. B. Walzen zu Blechen. Die Beständigkeit wird größtenteils wieder erlangt, wenn die verarbeiteten Legierungen längere Zeit auf Temp. von mindestens 400° erhitzt u. zweckmäßig abgeschreckt werden. Die Temp. steigen mit dem Geh. der Legierungen an Mn. Sehr zweckmäßig sind Temp. von 470—500°. (F. P. 699 706 vom 29/7. 1930, ausg. 19/2. 1931. D. Prior. 23/8. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Hitzebehandlung manganhaltiger Silberlegierungen*. Die mindestens 75% Ag, 4—25% Mn u. gegebenenfalls weniger als 4% Cu, bis 5% Al u. bis 8% Zn, Cd, Ta, Sb, Sn, As, Bi oder mehrere dieser Elemente enthaltenden Legierungen werden bei zwischen 600° u. den FF. der Legierungen liegenden Temp. erhitzt, abgeschreckt u. bei Temp. von 100—400° nacherhitzt. Die Legierungen sind durch Härte u. Festigkeit bei Korrosionsbeständigkeit ausgezeichnet. (F. P. 700 091 vom 5/8. 1930, ausg. 24/2. 1931. D. Prior. 12/8. 1929.) KÜHLING.

Richard Wellesley, Ilford, England, *Legierungen*. 1 Teil V, 20 Teile Ni, 25 Teile Cu, 1 Teil Mn, 2 Teile Borkupfer, 1 Teil CuSi, 2 Teile CuMn u. 8,5 Teile Zn werden zusammengeschmolzen. Der Schmelze werden 1,5 Teile einer aus 5 Teilen Sn, 3,5 Teilen Al, 0,5 Teilen Cd, 1,5 Teilen Mg u. 0,5 Teilen Bi bestehenden Legierung, sowie 1 Teil einer Legierung von 2 Teilen Mn u. 8 Teilen Cr zugesetzt, das Ganze wird abgekühlt u. mit weiteren Mengen MnCr oder mit NiMo verschmolzen. Die Legierungen sind

gießbar, gegen zerstörende Einww. beständig u. lassen sich gut mechan. bearbeiten. (E. P. 345 445 vom 24/2. 1930, ausg. 16/4. 1931.) KÜHLING.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Vergüten von Edelmetallegierungen*. Nicht durch Erhitzen auf etwas unterhalb des F. liegende Temp., Abschrecken u. Nacherhitzen vergütbaren Legierungen von Au mit Ag, Platin oder mehreren dieser Metalle werden geringe Mengen von unedlen Metallen, wie Fe, Ni, Co, Zn o. dgl. beilegiert. Die Brinellhärte der Legierungen wird stark erhöht. (F. P. 700 914 vom 20/8. 1930, ausg. 9/3. 1931. D. Prior. 4/9. 1929.) KÜH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kompakte Metalle und Legierungen aus fein verteilten Rohstoffen*. Die nicht zu fein verteilten, gegebenenfalls Verunreinigungen, wie C, O, N usw., enthaltenden Rohstoffe, z. B. aus Carbonyl gewonnenes Eisenpulver u. Si, werden unter leichtem Druck geformt u. zweckmäßig im Strom eines geeigneten, inerten, reduzierenden, oxydierenden o. dgl. Gases auf Temp. erhitzt, bei denen die M. nicht schm. u. die Verunreinigungen verflüchtigt werden. Dann wird die Temp. zweckmäßig unter schwachem Druck gesteigert u. schließlich durch verstärkten Druck bei geeigneter Temp. die Formung beendet. (F. P. 700 740 vom 19/8. 1930, ausg. 6/3. 1931. D. Prior. 22/8. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Porige oder dichte Metallstücke*. Möglichst fein verteilte, z. B. aus Carbonylen gewonnene Metallpulver werden mit der den vorhandenen Verunreinigungen, wie O, Schwefel, C o. dgl., entsprechenden Menge von Stoffen erhitzt, welche wie Al mit den Verunreinigungen verschlacken. Auch ohne Entfernung der entstandenen Schlacken treten die durch die nicht verschlackten Verunreinigungen bewirkten Schwierigkeiten nicht auf. (F. P. 701 064 vom 27/8. 1930, ausg. 11/3. 1931. D. Prior. 10/9. 1929.) KÜHLING.

Republic Steel Corp., Youngstown, übert. von: **Earl O. Smith**, Comton, V. St. A., *Gießen von Metallen*. Den geschmolzenen Metallen werden vor oder während des Gießens Stoffe zugesetzt, welche, wie Pb, Fluoride o. dgl., aus der Gießmasse verdampfen. Es wird schnelleres Erstarren u. gleichmäßigeres Gefüge der Gußmassen erzielt. (A. P. 1 802 582 vom 26/11. 1927, ausg. 28/4. 1931.) KÜHLING.

Nichols Copper Co., New York, übert. von: **Eugene Fitzpatrick**, Woodhaven, **Charles W. Clark**, Bellerose, und **Peter A. Tiernan**, Laurel Hill, *Herstellung von Metallpulvern*. Metalle, insbesondere Cu, werden auf elektrolyt. Wege in fein verteilter Form gewonnen, unter Vermeidung der Oxydation aus dem Elektrolyten entfernt, gewaschen u. unter Ausschluß von Luft in Vacuumtrocknern behandelt. Das Metall gelangt unter einer nicht oxydierend wirkenden Fl. in den Trockner. (A. P. 1 804 924 vom 20/6. 1928, ausg. 12/5. 1931.) DREWS.

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Blankglühen von Metall, besonders Kupfer und Kupferlegierungen* in Ggw. von Wasserdampf, dad gek., daß zuerst der Glühtopf mit einer kleinen, bei Atmosphärendruck u. Dampfform den Topf etwa ausfüllenden Wassermenge gefüllt wird, dann nach Beschickung des Glühtopfes u. bei gasdichtem Abschluß seines Deckels, jedoch bei geöffnetem Deckelventil die Wassermenge verdampft u. der Dampf überhitzt wird, der hierbei zum Teil durch das Ventil entweicht, dann die so entstandene verd. Dampfmenge bei gasdicht verschlossenem Deckelventil in einem Kühlraum auf eine die Oxydation des Glühgutes ausschließende Temp. gekühlt wird u. schließlich bei wieder geöffnetem Ventil mit einem feuchtigkeitsabsorbierenden Gas gemischt wird. — Als feuchtigkeitsabsorbierendes Gas dient vorzugsweise trockene Luft. (D. R. P. 524 753 Kl. 40d vom 4/4. 1930, ausg. 11/5. 1931.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Metallbeizen*. Den als Beizmittel dienenden verd. Mineralsäuren werden ein oder mehrere in α - u. β -Stellung durch KW-stoffreste substituierte Acroleine u. gegebenenfalls ein Schaummittel, wie Zellstoffablauge zugesetzt. Ein festes Beizmittel wird z. B. durch Vermischen von NaHSO_4 , einem Acroleinderiv u. Sulfitablauge hergestellt. Die Erzeugnisse verhindern den Angriff der sauren Beizfl. auf die Metalle. (E. P. 346 162 vom 4/4. 1930, ausg. 30/4. 1931.) KÜHLING.

K. J. Rassman, U. S. S. R., *Verfahren zum Beizen von Metallen*. Der Beizfl. werden animal. oder vegetabil. Fette u. Öle, die mit rauchender H_2SO_4 behandelt wurden, zugesetzt. (Russ. P. 15 865 vom 21/2. 1929, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

E. F. Houghton & Co., Philadelphia, übert. von: **John G. Schmidt**, V. St. A., *Beizen von Stahl und Eisen*. Zur Entfernung von Rost o. dgl. dient verd. H_2SO_4 , die mit einem Rk.-Prod. von einem Arylthioharnstoff u. einem Aldehyd versetzt wurde.

Geeignete Stoffe sind Rk.-Prodd. von *Diorthotolythioharnstoff* mit *Formaldehyd*, *Acetaldehyd*, *Propylaldehyd*, *Allylaldehyd*, *Benzaldehyd* u. dgl. (A. P. 1807711 vom 21/3. 1928, ausg. 2/6. 1931.)
DERSIN.

Dudzele Corp. of America, New York, übert. von: **Charles Letnam Mantell**, New York, *Mittel zum Entfernen von Bleiüberzügen von Metallgegenständen*, bestehend aus einer sauren Lsg. eines oder mehrerer Metallchloride, der ein Ni- oder Pt-Salz als Katalysator zugesetzt worden ist. — Z. B. wird zu einer Lsg. von 15% NaCl u. 5% H_2SO_4 , $NiCl_2$ oder $NiSO_4$ in Mengen von 0,5—0,001% zugesetzt u. der vorgereinigte u. zu entbleiende Gegenstand damit behandelt. (E. P. 343793 vom 29/3. 1930, ausg. 19/3. 1931. A. Prior. 29/3. 1929.)
M. F. MÜLLER.

Fairmont Mfg. Co., übert. von: **Robert J. Anderson**, Fairmont, V. St. A., *Reinigen von Metallen*. Die geschmolzenen Metalle, besonders Al oder Legierungen des Al, werden unter Rühren mit N_2 behandelt. Dieser entfernt andere, in dem zu reinigenden Metall gel. oder festgehaltene Gase, sowie andere Verunreinigungen u. wird selbst kaum zurückgehalten. Die mechan. Eigg. der Metalle werden verbessert. (A. P. 1802693 vom 1/5. 1928, ausg. 28/4. 1931.)
KÜHLING.

Chemisches Werk Zürich Akt.-Ges., Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen und Entfetten von Metallgegenständen* mit Hilfe von Fett, Öl u. dgl. lösender Fl., welche durch Destillieren von den gel. Unreinheiten wieder abgeschieden wird, dad. gek., daß selbsttätig, fortlaufend u. ohne Zuhilfenahme mechan. betätigter Förder- einrichtungen lediglich unter dem Einfluß der Schwere, ein Teil der unreinen Fl. während des Arbeitsganges der Dest. unterworfen u. das Destillat in den Arbeitsraum zurückgeführt wird, u. zwar derart, daß die zum Zwecke des Reinigens abfließende Fl.-Menge der zufließenden Destillatsmenge mindestens annähernd entspricht. An Hand einer Zeichnung ist die Vorr. beschrieben. (Schwz. P. 134375 vom 15/6. 1928, ausg. 1/10. 1929.)
M. F. MÜLLER.

American Chemical Paint Co., Ambler, Pennsylv., übert. von: **James H. Gravell**, Elkins Park, Pennsylv., *Reinigungs- und gleichzeitig Korrosionsschutzanstrichmittel*, bestehend aus einem Metalloxyd, z. B. von Fe, Zn, Mn oder Mg, u. einem anorgan. oder organ. Phosphat, z. B. $(NH_4)_3PO_4$ oder Dianilinphosphat. Das Gemisch von 6,44 Teilen Dianilinphosphat u. 1,6 Teilen Fe_2O_3 wird für sich auf das Metall aufgestäubt oder zusammen mit Kerosin, Stearinpech u. Gilsonit aufgetragen. (A. P. 1805982 vom 4/2. 1930, ausg. 19/5. 1931.)
M. F. MÜLLER.

F. S. Semjatschkow, U. S. S. R., *Verfahren zum Schutze von Eisen- und Stahlgegenständen gegen Rost*. Auf die bis zum Glühen erhitzten Gegenstände wird mittels Luft oder überhitztem H_2O -Dampf eine Lsg. aus Chromsäureanhydrid, Borsäure u. $CuSO_4$ zerstäubt. (Russ. P. 16144 vom 21/2. 1929, ausg. 31/7. 1930.)
RICHTER.

John Nuttall Bacon, Algier, *Herstellung einer Rostschutzfarbe* unter Verwendung von Graphit, der in amorpher Form zugleich mit Eisenmineralien u. a. Stoffen vorkommt. Der gemahlene Graphit wird mit Leinöl, Terpentin u. Siccativ angerührt. Eine Abbildung erläutert die Einrichtung zum Abtrennen des Graphits von den beigemischten Verunreinigungen, die 84—86% betragen u. insbesondere aus S, Pyrit, Quarz, Ton u. W. bestehen. (F. P. 699949 vom 2/8. 1930, ausg. 21/2. 1931.)
M. F. MÜ.

Adolf Schneider, Dortmund, *Rostschutzfarbe*, erhalten aus einem Gemisch von Eisenoxiden, wie FeO , Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 , durch Erhitzen in Ggw. von Luft auf 750—1100°, das evtl. in Ggw. von anderen Rostschutzmitteln mit den üblichen Farbbindemitteln verührt wird. (E. P. 343993 vom 23/10. 1929, ausg. 26/3. 1931.)
M. F. MÜLLER.

Robert Illemann und Ralph Alexander Whitson, Glasgow, *Verfahren zum Überziehen von Betonrohren, Metallrohren und sonstigen Hohlkörpern* mit einem pulverförmigen bituminösen Stoff, insbesondere Asphaltpulver, 1. dad. gek., daß Bitumen oder eine bituminöse M. in plast. Zustände zunächst in Form eines Häutchens auf die zu überziehende Fläche aufgebracht u. dann auf dieses noch plast. Häutchen das Pulver aufgebracht, festgedrückt u. geglättet wird. — 2. dad. gek., daß beim Überziehen der Innenfläche von Rohren o. dgl. Hohlkörpern das Asphaltpulver in h. Zustände mittels Fliehkraft auf der zu überziehenden Fläche ausgebreitet wird. (D. R. P. 523107 Kl. 75c vom 8/12. 1927, ausg. 20/4. 1931. E. Prior. 26/1. 1927.)
ENGEROFF.

Carl Benedicks and Helge Lofquist, Non-metallic inclusions in iron and steel. New York: Wiley 1931. (311 S.) 8°. § 8.—

Philipp Linn, Materialienlehre für Metallberufe mit kurzer Einführung in die chemischen Grundbegriffe. 6., Neubearb. Aufl. Stuttgart: Holland & Josenhans 1931. (110 S.) 8°. M. 1.50.

IX. Organische Präparate.

Horst Brückner, *Hydrierung von Naphthalin*. Beschreibung der Hydrierung des Naphthalins zu Tetra- u. Dekahydronaphthalin nach SCHRÖTER, der dabei angewandten Vorreinigung, der weiteren Entw. durch Anwendung neuer Katalysatoren u. der Eigg. u. der Verwend. der Prodd. (Chem.-Ztg. 55. 401—02. 27/5. 1931.) R. K. MÜ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Thomas Sherlock Wheeler** und **John Mason**, Northwich, England, *Chlorierte Kohlenwasserstoffe*. KW-stoffe oder bereits chlorierte KW-stoffe, wie *Methan*, andere aliph. KW-stoffe, arom. KW-stoffe, *Methylchlorid*, werden mit Cl₂ oder unter den Rk.-Bedingungen Cl₂ spendenden Verb., wie chlorierten KW-stoffen, mit einer hohen Raumgeschwindigkeit von 100 u. mehreren 100 pro Minute durch einen auf über 500 bzw. über 650° geheizten Rk.-Raum, der vorzugsweise mit indifferentem, hitzebeständigem Material, wie Porzellanstücken, gefüllt ist, geleitet. Z. B. werden 3 Voll. Methan u. 1 Vol. Cl₂ durch einen auf 800° erhitzten Raum von 1 cm Durchmesser u. 15 cm Länge, der mit Porzellanstücken gefüllt ist, geführt mit einer Raumgeschwindigkeit von 5500 pro Minute, bezogen auf den ungepackten Raum. Von dem Cl₂ werden 25% zu *Methylchlorid*, 15% zu *Methylenchlorid*, 1,5% zu *Chlf.* u. 1,5% zu *Kohlenstofftetrachlorid* umgesetzt. Bei Temp. über 1000° wird dabei aus Methan zugleich *Acetylen* erzeugt. An Stelle des Methans können auch solches enthaltende KW-stoffgase, wie Erdgas, verwendet werden; ebenso können die KW-stoffe mit indifferenten Gasen, wie N₂, W.-Dampf, verd. sein. Eine Mischung von Cl₂ u. CH₃Cl im Verhältnis 1:5,4 ergibt beim Durchleiten durch einen auf 600° erhitzten Raum, gepackt mit Porzellanstücken, von 30 cm Länge u. 1 cm Durchmesser mit einer Raumgeschwindigkeit von 1045 pro Minute *Methylenchlorid* als Hauptprod., in das 46,7% des Chlors umgewandelt werden. (E. P. 342 329 vom 24/10. 1929, ausg. 26/2. 1931.) R. HERBST.

George Maynard Bartlett, Hartford, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Hexachloräthan*. Al wird in Ggw. von AlCl₃ bei 60—75° zur Einw. auf CCl₄ gebracht, wobei das letztere in hinreichender Menge angewandt wird, um das gebildete *Hexachloräthan* in Lsg. zu halten. Z. B. werden 1000 Teile CCl₄ nach Zugabe von 34 Teilen Al u. 5 Teilen AlCl₃ 18—24 Stdn. am Rückflußkühler auf 65—75° erhitzt. Danach wird die entstandene Lsg. von Hexachloräthan in CCl₄ vom AlCl₃ durch Filtration oder durch Zers. des letzteren mit W. u. Abtrennen von der wss. Schicht getrennt, u. schließlich wird der Tetrachlorkohlenstoff abdest. u. das zurückgebliebene Hexachloräthan der W.-Dampfdest. unterworfen. (A. P. 1 800 371 vom 9/5. 1925, ausg. 14/4. 1931.) R. HERBST.

Eric C. Kunz, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Alkohole aus Aldehyden*. Die Aldehyde werden in der 3 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge eines wasserfreien Alkohols, wie A., Butyl- oder Amylalkohol, gel., worauf sie bei 50—80° unter Zugabe von aktivierten Al-Spänen reduziert werden. Z. B. werden 72 Teile *Butyraldehyd* mit 210 Teilen Butylalkohol gemischt; in diese Lsg. werden innerhalb von 6 Stdn. bei ca. 60° 20 Teile aktivierte Al-Späne in kleinen Mengen gegeben. Ist der Aldehyd verschwunden, so wird W. hinzugefügt, der *Butylalkohol* abdest. u. dann rektifiziert. In ähnlicher Weise können *Benzaldehyd* zu *Benzylalkohol*, *Citronellal* zu *Citronellol*, usw. reduziert werden. (A. P. 1 802 472 vom 14/7. 1927, ausg. 28/4. 1931.) R. HERBST.

Eric C. Kunz, Montclair, New Jersey, übert. von: **Ching Tsang Ho**, Passaic, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Alkoholen aus Aldehyden*. *Aldehyde*, namentlich höhermolekulare Aldehyde, u. zwar aliph. oder arom., gesätt. oder ungesätt. Aldehyde, werden in alkoh. Lsg. durch Zugabe von Al-Spänen zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Dabei kann in der Weise verfahren werden, daß der Aldehyd in Al-Alkoholat enthaltendem Alkohol gel. wird u. in Ggw. von geringen Mengen HgCl₂ oder Al-Amalgam allmählich Al-Späne hinzugefügt werden. Zweckmäßig wird in der Wärme gearbeitet. Die Red. greift nur an der Aldehydgruppe an u. kann auch mit rohen, unreinen Aldehyden u. solche enthaltenden Mischungen vorgenommen werden. So können als Ausgangsstoffe beispielsweise terpenhaltige natürliche Öle, wie *Citronellöl*, *Cassiaöl*, *Lemongrasöl*, dienen. Als Lösungsalkohole können A., Propyl-, n-Butyl-, Isoamyl-, Benzylalkohol u. ähnliche benutzt werden. Z. B. werden in 200 Teilen n-Butylalkohol

auf dem W.-Bad unter Zusatz von Al-Amalgam oder HgCl₂ 3 Teile Al-Späne gel. Zu dieser Lsg. werden bei 50—80° allmählich, aber gleichzeitig eine Mischung von 100 Teilen *Citronellal* u. 200 Teilen n-Butylalkohol sowie 12 Teile Al-Späne gegeben. Nachdem die Rk. beendet ist, wird abgekühlt, mit 200 Teilen W. verd. u. mit verd. H₂SO₄ angesäuert. Es bilden sich 2 Schichten; die alkoh. wird abgetrennt u. durch Dest. daraus *Citronellol*, das in einer Ausbeute von 80 bis 85% gewonnen wird, isoliert. In ähnlicher Weise wird *Zimtaldehyd* in *Zimtalkohol* übergeführt. (A. P. 1 802 468 vom 4/11. 1926, ausg. 28/4. 1931.)

R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, übert. von: **William J. Bannister**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Trialkylphosphate*. Alkoholate werden vorzugsweise bei Temp. unter 15° mit POCl₃ in einem KW-stoff, wie Bzl., Toluol, Xylol, umgesetzt. Gegebenenfalls kann auch bei höheren Temp. gearbeitet werden. Nach dem Verf. können beispielsweise *Triamylphosphat*, *Tributylphosphat*, *Tripropylphosphat*, *Triäthylphosphat* hergestellt werden. Mit Natronlauge angeätztes u. mit HgCl₂ aktivierte Al wird z. B. mit Butanol behandelt. Zu einer auf 5—8° abgekühlten Lsg. von 1000 g so hergestellten Al-Butylat in 1700 ccm Bzl. wird allmählich eine Lsg. von 624 g POCl₃ in 800 ccm Bzl. gegeben, wobei die Temp. 15° nicht überschreiten soll. Nach dem Eintragen läßt man die Temp. langsam auf Raumtemp. steigen. Die Rk.-Mischung wird dann mit Eis-W. behandelt, die wss. Schicht abgetrennt u. die Bzl.-Lsg. fraktioniert dest. Es wird so Tributylphosphat in einer Ausbeute von 90%, bezogen auf das angewandte POCl₃, erhalten. (A. P. 1 799 349 vom 18/11. 1929, ausg. 7/4. 1931.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung tertiärer Phosphorsäureester von Monoalkyl- und Monoarylglykoläthern* der Äthylen-, Propylen- u. Butylen-glykolreihe, dad. gek., daß man POCl₃ auf einen erheblichen Überschuß der genannten Glykoläther einwirken läßt, nach vollendeter Umsetzung das Rk.-Prod. entsäuert, darauf durch Dest. zunächst den überschüssigen Glykoläther entfernt u. schließlich gegebenenfalls den Phosphorsäureester durch Vakuumdest. isoliert. — Z. B. läßt man unter Rühren zu 1200 Teilen Monoäthyläthylenglykoläther bei gewöhnlicher Temp. 153 Teile POCl₃ laufen, worauf die Fl. 2 Stdn. auf 50° erwärmt wird. Nach Abkühlen auf 20° wird mit Na₂CO₃ (wasserfrei) alkal. gemacht u. alsdann scharf abgesaugt. Das Filtrat wird dest., wobei zunächst überschüssiger Glykoläthyläther übergeht, während der tertiäre Phosphorsäureester des Monoäthyläthylenglykoläthers unter 20 mm bei 225° dest.; farblose Fl., D.²⁰ 1,078, n²⁰ = 1,437, l. in W., A., Ä., CCl₄, Bzl., Toluol, Cyclohexanol, Aceton, Essigester. Ausbeute: 85—90%. In ähnlicher Weise wird aus Monobutyläthylenglykoläther u. POCl₃ der tertiäre Phosphorsäureester des Monobutyläthylenglykoläthers (Kp.₁₀ 255°, D.²⁰ 1,009, n²⁰ = 1,436, farblose Fl.) in einer Ausbeute von 87—89% aus Monophenyläthylenglykoläther u. POCl₃ der tertiäre Phosphorsäureester des Monophenyläthylenglykoläthers (weißes Krystallpulver, weiße Blättchen aus h. A., F. 142°, Kp.₂₀ 380° unter Zers., unl. in W., l. in A., Ä., CCl₄, Bzl., Toluol, Aceton, Essigester, Cyclohexanol) in einer Ausbeute von etwa 92%, u. aus Monobutylpropylenglykoläther u. POCl₃ der tertiäre Phosphorsäureester des Monobutylpropylenglykoläthers (wasserhelle Fl., Kp.₁₀ 248—255°, D.²⁰ 1,027, n = 1,435, unl. in W.) in einer Ausbeute von 83—88% erhalten. (D. R. P. 523 802 Kl. 12o vom 9/4. 1929, ausg. 29/4. 1931.)

R. HERBST.

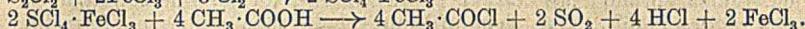
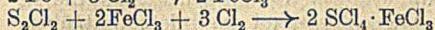
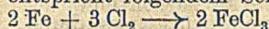
Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Reuben Riley**, Norton-on-Tees, England, *Acetaldehyd durch Hydratation von Acetylen*. Acetylen wird in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. eines Hg-Katalysators, dem zur Erhöhung der Lebensdauer Ferrisulfat zugefügt ist, zu *Acetaldehyd* hydratisiert, wobei ein Teil der Katalysatorfl., wenn das Ferrisalz etwa zu 2/3 zu Ferrosalz reduziert worden ist, zur Regenerierung durch eine Behandlung mit O₂ abgeleitet wird. Die letztere findet bei 20—70° statt, z. B. durch starkes Verrühren mit O₂ oder gemäß dem Gegenstromprinzip in einem Rieselturm. Das Verf. wird zweckmäßig kontinuierlich ausgeübt, indem stets ca. 1/3 der Katalysatorfl. der O₂-Behandlung unterliegt u. das Verhältnis Ferrisalz: Ferrosalz in der Katalysatorfl. im Hydratisierungsraume stets über 1:2 gehalten wird. (E. P. 346 883 vom 31/1. 1930, ausg. 14/5. 1931.)

R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **George Frederick Horsley**, Norton-on-Tees, England, *Hydratisierung von Acetylen*. Acetylen u. W.-Dampf werden im Vol.-Verhältnis 1:3 bei 300—400°, vorzugsweise bei 350—375°, über einen Cd-Phosphatkatalysator, in dem P₂O₅:CdO = 0,4—0,6, am besten 0,47 beträgt, mit

einer Raumgeschwindigkeit pro Stde. von 100, bezogen auf den Katalysatorraum, geleitet. Es werden dabei 91% des Acetylens in *Acetaldehyd* u. *Crotonaldehyd* umgewandelt, u. zwar entsteht auf 2 Teile Acetaldehyd 1 Teil Crotonaldehyd. Das Restgas besteht zu 97% aus Acetylen. Ein geeigneter Katalysator wird in folgender Weise erhalten: 128 g CdO werden in einer wss. Lsg. von 98 g Orthophosphorsäure gel.; diese Lsg. wird zur Trockne verdampft u. der Rückstand geformt. (E. P. 346 288 vom 6/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.) R. HERBST.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Chloriden aliphatischer Säuren*. Aliphat. Säuren werden in Ggw. von niederen S-Chloriden oder SCl₄ u. geringen Mengen eines solchen wasserfreien Metallchlorids, das mit SCl₄ eine stabile Molekülverb. zu bilden vermag, wie SnCl₄, FeCl₃, AlCl₃ usw., mit Cl₂ behandelt. An Stelle des Metallchlorids kann auch das entsprechende Metall angewandt werden. Z. B. wird in eine Mischung von 120 g Eg., 100 g S₂Cl₂ u. 2 g Fe-Spänen unterhalb — 4° Cl₂ in einer zur Bldg. von SCl₄ aus dem angewandten S₂Cl₂ hinreichenden Menge eingeleitet. Der Rk.-Verlauf entspricht folgendem Schema:



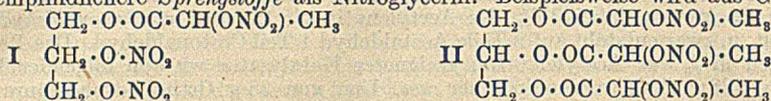
Die Rk.-Mischung wird 10 Stdn. bei 0° gehalten, worauf fraktioniert wird. Es werden 150 g *Acetylchlorid*, entsprechend einer Ausbeute von 95,5% der Theorie, erhalten. In ähnlicher Weise wird aus Monochloressigsäure bei 50—60° *Chloracetylchlorid* in einer Ausbeute von 82% gebildet. (A. P. 1 805 162 vom 11/10. 1928, ausg. 12/5. 1931.) R. H.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **William Robert Hardy Hurlley**, Northwich, England, *Herstellung von Milchsäure und Milchsäureestern*. Acetaldehyd u. HCN werden in alkoh. Lsg. oder in Milchsäureester oder in einer Mischung von Alkohol u. Milchsäureester addiert, worauf in Ggw. einer Mineralsäure die Verseifung des Oxynitrils vorgenommen wird. Bei Verwendung von Milchsäureester als Lösungsm. wird hierbei *Milchsäure* erhalten, bei Verwendung von Alkohol, wie A., Methanol usw., wird der entsprechende Ester zunächst gebildet. Z. B. werden in 36 g W. u. 200 g A. 88 g Acetaldehyd u. 55 g HCN zur Rk. gebracht, wobei noch 3 Tropfen einer gesätt. NaCN-Lsg. hinzugefügt werden u. die Temp. nicht über 60° steigen soll. Danach werden 74 g HCl (trocken) eingeleitet, u. schließlich wird die Mischung etwa 2 Stdn. bei 80° gehalten. Sodann wird mit NH₃ alkal. gemacht u. das gebildete NH₄Cl abfiltriert, das Filtrat wird fraktioniert; es wird ein 99%ig. *Athyllactat* erhalten, u. zwar in einer Ausbeute von 80%. Durch Verseifung mit wss. Mineralsäuren wird aus dem Lactat leicht Milchsäure erzeugt. (E. P. 341 961 vom 25/10. 1929 u. 12/2. 1930, ausg. 19/2. 1931.) R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **William Robert Hardy Hurlley**, und **Thomas Sherlock Wheeler**, Northwich, *Herstellung von Milchsäureestern*. Ein Milchsäureester wird mit einem höheren Alkohol als dem des betreffenden Esters in der Wärme in Ggw. von die Esterbildg. begünstigenden Katalysatoren, wie HCl, H₂SO₄ oder anderen starken Säuren, behandelt. Es findet dabei eine Umesterung statt, indem sich der Milchsäureester des höher sd. Alkohols bildet. Z. B. wird eine Mischung von 59 g *Athyllactat* u. 44 g n-Butylalkohol in Ggw. von 3 g HCl 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wird der gebildete A. (23 g) langsam abdest. Danach wird das Rk.-Gemisch mit alkoh. NH₃ neutralisiert u. der Dest. unterworfen, wobei 56,2 g n-Butyllactat (entsprechend einer Ausbeute von 77% der Theorie) erhalten werden. Die Arbeitsweise läßt sich auch kontinuierlich gestalten. (E. P. 346 486 vom 25/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.) R. HERBST.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Charles M. A. Stine** und **Charles E. Burke**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Nitrierte Milchsäureester von mehrwertigen Alkoholen*. Milchsäureester von 2- bis 4-wertigen Alkoholen werden durch Behandlung mit Milchsäure nitriert bzw. in Salpetersäureester übergeführt, wobei die noch vorhandenen OH-Gruppen, einschließlich der OH-Gruppen des Milchsäurerestes, verestert werden. Z. B. wird ein Milchsäureester eines mehrwertigen Alkohols allmählich bei 10—15° unter gutem Rühren in eine Mischsäure aus 50% HNO₃ u. 50% H₂SO₄ gegeben. Nach dem Hinzufügen des Esters läßt man das Rk.-Gemisch sich zur Schichtenbildg. absitzen. Die obere Schicht enthält das Nitrierungsprod.; sie wird abgetrennt, neutralisiert u. getrocknet. Die so erhaltenen Salpetersäureester sind unl. in W., l. in A. u. Ae., gute *Weichmachungsmittel* für Nitrocellulose u. stabilere

u. unempfindlichere *Sprengstoffe* als Nitroglycerin. Beispielsweise wird aus Glycerin-



monolactat ein Salpetersäureester der Konstitution I erhalten. Aus Glycerintrilactat entsteht II. (A. P. 1 792 515 vom 18/10. 1924, ausg. 17/2. 1931.) R. HERBST.

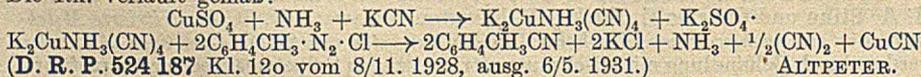
Roessler & Hasslacher Chemical Co., Delaware, übert. von: **Adrien Cambron**, Tottenville, *Herstellung von Tetramethylthiurampolysulfiden* durch Einw. von Formaldehyd in wss. Lsg. auf überschüssigen NH_4Cl , Entfernung des nicht in Rk. getretenen überschüssigen NH_4Cl u. durch Einwirkenlassen von CS_2 in Ggw. von NaOH . Durch Einw. von Chlor oder Schwefelchloriden wird das entsprechende *Dithiocarbamat* in das Thiurampolysulfid verwandelt. (A. P. 1 798 588 vom 28/5. 1926, ausg. 31/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

Tower Mfg. Co., Inc., New York, übert. von: **Hamilton Merrill**, New Jersey, V. St. A., *Darstellung von p-Nitranilin*. *p-Nitrochlorbenzol* wird in einem Stahlauto-klaven mit wss. NH_3 auf 160—165° etwa 16 Stdn. erhitzt. Hierauf drückt man die M. in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. dest. mit Dampf das NH_3 u. *p-Nitrochlorbenzol* ab, zuletzt mit überhitztem Dampf (etwa 126°). Aus dem Filtrat erhält man reines *p-Nitranilin*. (A. P. 1 786 766 vom 11/6. 1925, ausg. 30/12. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Fitzky**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von 5-Chlor- und 5-Brom-2-amino-1-alkyloxy- und -1-aralkyloxybenzolen*, dad. gek., daß man in Weiterbildg. des Hauptpat. einen *o,o'*-disubstituierten symm. Diphenylharnstoff der Formel $(\text{RO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})$, worin R Alkyl oder Aralkyl bedeutet, mit einer zur Einführung von zwei Cl- oder Br-Atomen erforderlichen Menge Cl_2 oder Br_2 oder eines Mittels, das aromat. Kern-H-Atome durch diese Halogene zu substituieren vermag, behandelt, wobei jedoch die Chlorierung des *symm.o,o'*-Dimethoxydiphenylharnstoffs (I) ausgenommen ist, u. die Halogenisierungsprodd. mit alkal. wirkenden Mitteln aufspaltet. — Hierzu vgl. A. P. 1 792 156; C. 1931. I. 3059. Nachzutragen ist, daß *Dichlordiäthoxydiphenylharnstoff* bei 235—240°, *Dibromdimethoxydiphenylharnstoff* bei 235—240°, *Dichloräthoxydiphenylharnstoff* bei etwa 120°, *Dichloräthoxydiphenylharnstoff* bei 180—190° schm. (D. R. P. 523 437 Kl. 12 q vom 25/12. 1928, ausg. 5/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 511 468; C. 1931. I. 361.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johannes Brode**, Ludwigshafen a. Rh., und **Adolf Johannsen**, Mannheim), *Darstellung von Monocarbonsäuren* aus Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden durch katalyt. Abspaltung von CO_2 nach Behandlung der dampfförmigen Ausgangsstoffe mit Reinigungsmitteln, dad. gek., daß man 1. die zur Herst. von Monocarbonsäuren dienenden Ausgangsstoffe oder Rk.-Mischung vor der Behandlung mit dem CO_2 -abspaltenden Katalysator von S-Verbb. dadurch befreit, daß man diese Ausgangsstoffe usw. in Dampfform mit einem in seiner Wirksamkeit bereits geschwächten, CO_2 -abspaltenden Katalysator behandelt, — 2. den S-haltigen Rk.-Gasen die Reinigungsmasse im Gegenstrom entgegenführt. — Hierzu vgl. E. P. 315892; C. 1930. I. 740. (D. R. P. 523 115 Kl. 12 o vom 1/1. 1928, ausg. 22/4. 1931. Zus. zu D. R. P. 445 565; C. 1927. II. 868.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Hagenest**, Wiesdorf, und **Friedrich Wilhelm Stauf**, Köln-Deutz), *Darstellung von aromatischen Nitrilen aus diazotierten aromatischen Aminen mit Cyaniden des zweiwertigen Kupfers*. Hierzu vgl. E. P. 326149; C. 1930. II. 307. Das Verf. bietet den Vorteil, daß nur etwa die Hälfte Cu-Salz u. KCN benötigt wird wie bei den bisher bekannten Verff. — Die Rk. verläuft gemäß:



Selden Research Engineering Corp., Pittsburgh, übert. von: **Lloyd C. Daniels**, Crafton, und **Christian J. Schwindt**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Phthalsäureanhydrid von hohem Schüttgewicht*. Krystallin. Phthalsäureanhydrid wird in beliebigen Maschinen mit zerkleinernder Wrkg., z. B. in Desintegratoren oder Knethern, zu einem grobkörnigen Pulver zerkleinert, das ein wesentlich höheres Schüttgewicht als das sublimierte, krystallin., langnadlige Phthalsäureanhydrid bei sonst gleichen Eigg. besitzt. Ein Vorteil dieser Zerkleinerungsart des Phthalsäureanhydrids gegen-

über anderen besteht in dem Wegfall der Bldg. feinen Staubes, der in Ggw. von Luft Veranlassung zu Explosionen geben kann. (A. P. 1 789 967 vom 22/3. 1930, ausg. 27/1. 1931.) R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **William J. Bannister**, Indiana, V. St. A., *Darstellung von Aminalszen saurer Dicarbonsäureester. Phthalsäuremonobutylester (I)* wird mit *Butylamin* auf 50—60° erwärmt. Das Salz ist sirupartig, F. unter — 10°, zers. sich beim Erhitzen mit W. auf 150°, ist l. in CH₃OH, A., Butanolen, Bzl., Aceton, Ä., W., unl. in PAe., ist in sd. W. nach 2 Stdn. zu etwa 1,5—2% zers. — Das *Dibutylaminsalz* von I schm. bei 20°, unl. in W., das *Tributylaminsalz* ist ein zähfl. Öl, unl. in W. — Genannt sind noch das *Anilinsalz* von I, — *Naphthylaminsalz* des *Phthalsäuremonoäthylesters*, — *Butylaminsalze* der *Naphthalsäure*. (A. P. 1 803 298 vom 17/7. 1929, ausg. 28/4. 1931.) ALTPETER.

W. A. Ismailski, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von bleisalzfreiem Benzidinsulfat*. Die Entfernung des Pb, welches durch Pb-haltige H₂SO₄ in das Prod. gelangt, erfolgt bei oder nach der Umlagerung des Hydrazobenzols in HCl-Lsg. durch Zusatz von Zinkstaub u. Filtration. Aus dem Filtrat wird das Benzidinsulfat in üblicher Weise ausgeschieden. (Russ. P. 16 664 vom 13/10. 1926, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

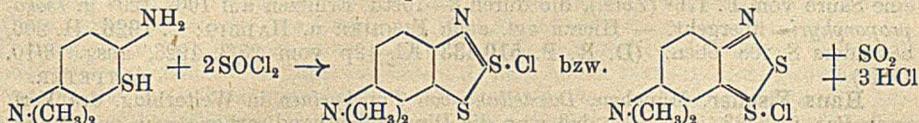
National Aniline & Chemical Co., übert. von: **Hugo Kladvko jr.**, New York, V. St. A., *Darstellung von 4,4'-Tetraäthyl-diaminodiphenylmethan*. 1000 Teile *Diäthylanilin*, 1000 Teile W., 50 Teile A., 12 Teile krystallin. *sulfanilsaures Na*, 11 Teile H₂SO₄ (66° Bé) u. 290 Teile HCHO (40%ig.) werden in einem verbleiten Rührgefäß unter Rückfluß 20—25 Stdn. erhitzt; dann gießt man in 2000 Teile Eiswasser, so daß die Temp. 10° nicht übersteigt, trennt das Prod. ab u. trocknet es nach Waschen bei 100 bis 125°. An Stelle von Sulfanil- kann man auch *Metanilsäure*, an Stelle von H₂SO₄ HCl, an Stelle von A. CH₃OH verwenden. (A. P. 1 803 331 vom 3/4. 1923, ausg. 5/5. 1931.) ALTPETER.

A. E. Porai-Koschitz, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Furfurol*. Cellulosehaltige Stoffe werden mit Säuren unter Zusatz von Neutralsalzen, wie NaCl u. Na₂SO₄ erhitzt u. gleichzeitig das sich bildende Furfurol abdest. Die aus dem Destillat sich abscheidende wss. Lsg. wird nach Zusatz von Säure zur Behandlung der cellulosehaltigen Stoffe verwendet. (Russ. P. 17 215 vom 9/2. 1929, ausg. 30/9. 1930.) Rr.

National Aniline & Chemical Co., Inc., übert. von: **Justin F. Wait**, New York, V. St. A., *Darstellung von Indigo*. 8 Teile des K-Salzes des *Phenylglycins* werden mit 50 Teilen eines äquimolekularen Gemenges von NaOH u. KOH u. 5 Teilen NaNH₂ auf über 200° erhitzt. Dann verd. man mit W. auf etwa 10%-Geh. an Alkalihydroxyd, trennt ungel. Teile ab u. oxydiert bei 85° durch Einblasen von Luft. Der abgeschiedene *Indigo* wird abgepreßt, mit W. u. sehr verd. Säure gewaschen. Die eingedampfte Alkalilauge kann zu neuen Ansätzen benutzt werden. Die Indigopaste wird auf einen Alkaligeh. von unter 0,05% gebracht. (A. P. 1 786 800 vom 18/12. 1924, ausg. 30/12. 1930.) ALTPETER.

W. I. Minajew und **B. P. Fedorow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung der Bisulfitverbindung von Alizarinblau*. Das Alizarinblau, welches durch Zers. des schwefelsauren Salzes des Alizarinblau mit H₂O erhalten wird, wird im Vakuum mit einer Bisulfitlsg. behandelt u. die ausgeschiedene Bisulfitverb. in üblicher Weise isoliert. (Russ. P. 15 759 vom 16/6. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

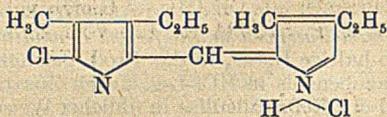
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von Methylenrot*, dad. gek., daß man auf *1-Amino-2-mercapto-4-dimethylaminobenzol (I)* oder auf *1-Amino-4-dimethylaminobenzol-2-thiosulfonsäure (II)* *Thionylchlorid (III)* einwirken läßt. — Die Rk. verläuft gemäß:



Man trägt z. B. 1 Teil I in Form der Zn-Verb. in 10 Teile III unter Kühlung ein oder man rührt 1 Teil II einige Stdn. mit 10 Teilen III u. verd. dann mit Chlorbz. oder man erwärmt 10 Teile II einige Stdn. in 70 Teilen Chlorbenzol mit 24 Teilen III. — Löst man das Rohprod. in h. W. u. gibt zur filtrierten Lsg. eine KJ-Lsg., so erhält man das *Jodid des Methylenrots*, grünschillernde Krystalle, F. 197°, wl. in k. W.,

leichter l. in h., unl. in k. Eg., Ä., Chlorbenzol, Trichloräthylen, l. in Phenol, wl. in k. konz. HCl. (D. R. P. 526 389 Kl. 12p vom 12/10. 1929, ausg. 6/6. 1931.) ALTPETER.

Hans Fischer und Josef Klarer, München, *Darstellung von Porphyrinen*, dad. gek., daß man auf halogenierte Dipyrrylmethene konz. H₂SO₄ einwirken läßt. — Z. B. wird *Kryptopyrrol* in Eg. mit Br₂ bromiert; das in rotvioletten Nadeln ausfallende Prod. wird mit Eg. u. PAe. gewaschen u. dann in trockenem Zustand in H₂- oder CO₂-Atmosphäre mit wenig konz. H₂SO₄ versetzt. Nach der HBr-Abspaltung gießt man auf Eis, macht mit Na-Acetat essigsauer, trennt die Krystalle ab, äthert das Filtrat aus u. schüttelt den Ä. mit 5%ig. HCl aus. Aus letzterer wird nach Essigsauermachen wieder in Ä. getrieben; der Ä. wird abdest., wobei das *Porphyrin* (*Ätioporphyrin*) krystallin zurückbleibt. Es ist ident. mit dem von WILLSTÄTTER durch Abbau von Chlorophyll u. Hämin gewonnenen Prod. In gleicher Weise kann man, ausgehend von einer Verb. nebenst. Zus. nach Bromierung der α -ständigen Methylgruppe u. Einw. von konz. H₂SO₄ auf das in scharlachroten Nadeln krystallisierende Bromderiv. Ätioporphyrin



darstellen. Die Verbb. sollen zur Herst. therapeut. wertvoller Stoffe dienen. (D. R. P. 509 939 Kl. 12p vom 11/3. 1929, ausg. 14/10. 1930.) ALTPETER.

Hans Fischer und Josef Klarer, München, *Darstellung von Porphyrinen*, dad. gek., daß man in Weiterbildg. des Hauptpat. auf halogenierte Dipyrrylmethene andere Säuren einwirken läßt. — Die Umwandlung der Ausgangsstoffe läßt sich auch mit Hilfe von HCOOH, Bernsteinsäure, H₃PO₄ usw. bewirken. Man erhitzt z. B. mit Ameisensäure im sd. W.-Bad oder mit Bernsteinsäure im Ölbad auf 180°, mit H₃PO₄ auf 190°, mit Weinsäure auf 190—200°. Verwendet man die im Hauptpat. genannten Ausgangsstoffe, so entsteht *Ätioporphyrin*. Ausgehend von dem *Bromierungsprod.* der *Kryptopyrrolcarbonsäure* (rote Prismen, über 220° Zers.) erhält man *Koproporphyrin*, dessen mit methylalkoh. HCl erhaltener Ester bei 248° schm. — Hierzu vgl. auch FISCHER u. KLARER; C. 1927. I. 454. (D. R. P. 515 992 Kl. 12p vom 9/10. 1926, ausg. 16/1. 1931. Zus. zu D. R. P. 509 939; vgl. vorst. Ref.) ALTPETER.

Hans Fischer, München, *Darstellung von Porphyrinen*, dad. gek., daß man halogenierte Dipyrrylmethene einer Schmelze bei höherer Temp. unterwirft. — Die im D. R. P. 509 939; vorvorst. Ref. beschriebenen Prodd. erhält man auch durch einfaches Schmelzen ohne Zusatz von Säuren. — Z. B. wird *Kryptopyrrol* in Eg. unter Eiskühlung bromiert. Das mit Eg. u. PAe. gewaschene Prod. (rotviolette Nadeln) wird 2 Stdn. auf 170° erhitzt. Hierauf nimmt man in 10%ig. HCl auf u. fällt das *Porphyrin* mit Na-Acetat aus. — Hierzu vgl. auch FISCHER, BAUMANN u. RIEDL; C. 1929. II. 3141, besonders 3142 unten. (D. R. P. 511 319 Kl. 12p vom 14/3. 1928, ausg. 29/10. 1930.) ALTPETER.

Hans Fischer (Miterfinder: **Paul Halbig**), München, *Darstellung von Porphyrinen*, dad. gek., daß man C-tetrasubstituierte 2-Halogenmethylpyrrol-5-carbonsäureester mit Säuren oder W., zweckmäßig in der Hitze, behandelt u. die entstandenen Dipyrrylmethane nach erfolgter Verseifung der Estergruppe trocken erhitzt. — Durch Erhitzen von *2-Brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol* (C. 1926. II. 206, 208) mit HBr in CH₃OH 2—3 Stdn. am W.-Bad erhält man ein Prod. vom F. 126°, Krystalle aus A., das durch Verseifung zur Dicarbonsäure u. 10std. Erhitzen auf 120° unter CO₂-Abspaltung in ein isomeres Ätioporphyrin übergeht, F. 350°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol-3-propionsäure* liefert bei der Einw. von Br₂ in Eg. die *2-Brommethylverb.* (Nadeln aus Eg., F. 176°), die durch 3—4std. Kochen mit W. in ein *Methan-deriv.* vom F. 201° übergeht. Letzteres liefert durch 6std. Kochen mit 10%ig. NaOH eine Säure vom F. 176° (Zers.), die durch 8—10std. Erhitzen auf 100—120° in *Isokoproporphyrin* übergeht. — Hierzu vgl. auch FISCHER u. HALBIG; C. 1926. II. 206, besonders S. 208 oben. (D. R. P. 510 433 Kl. 12p vom 25/3. 1926, ausg. 18/10. 1930.) ALTPETER.

Hans Fischer, München, *Darstellung von Porphyrinen* in Weiterbildg. des Verf. nach Pat. 510 433, dad. gek., daß man die Dipyrrylmethandicarbonsäuren mit Säuren behandelt. — Man kann z. B. mit HCOOH unter Durchleiten von Luft etwa 72 Stdn. unter zeitweisem Ersatz der HCOOH behandeln. Verwendet man Bernstein-, Oxal- oder Phosphorsäure, so erhitzt man zweckmäßig auf 170°. — Aus *Bis-(3-propionsäure-4-methyl-5-carboxypyrrrol)-methan* erhält man so *Isokoproporphyrin*. — Geht man von (*2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol-3*)- β -methylmalonester (C. 1925. II. 563)

aus, bromiert in Ä. u. kocht das *Bromderiv.* (F. 90°) einige Stdn. mit W., so entsteht ein *Methanhexaester* (F. 126°), der nach Verseifung mit NaOH u. Einw. von 95%ig. HCOOH bei 40° unter Durchleiten von Luft während 48 Stdn. *Isouroporphyrin* liefert, F. des *Octamethylesters* (mit CH₃OH u. HCl erhalten) 263°. — Hierzu vgl. auch FISCHER u. ANDERSAG; C. 1927. I. 456. (D. R. P. 511 644 Kl. 12p vom 9/10. 1926, ausg. 31/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 510433; vgl. vorst. Ref.)

ALTPETER.

Hans Fischer (Erfinder: **Alfred Treibs**), München, *Darstellung von gelben Oxydationsprodukten der Porphyrine*, dad. gek., daß man in Chlf.-Eg.-Lsg. Porphyrine mit PbO₂ behandelt. — Schüttelt man z. B. *Mesoporphyrindimethylester* in Eg.-Chlf. 3—4 Stdn. mit PbO₂, so erhält man *Mesoxanthoporphinogendimethylester*, Kristalle aus CH₃OH-W., F. 294,5°. — *Koproporphyrin-tetramethylester* liefert bei gleicher Behandlung *Koproxanthoporphinogentetramethylester*, Prismen aus CH₃OH. — Hierzu vgl. auch FISCHER u. TREIBS; C. 1927. II. 2312. (D. R. P. 510434 Kl. 12p vom 28/5. 1927, ausg. 18/10. 1930.)

ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Walther Ginzel, *Farbenmessung in der Praxis*. Das OSTWALDSche Meßverf. wird in seiner Anwendung zur Prüfung des Bleichgrades in der Weißbleicherei, für Farbstoffprüfungen zum Zwecke systemat. Farbstoffauswahl u. zur Lichtechtheitsprüfung von Färbungen erläutert. (Seite 36. 161—67. Mai 1931. Krefeld.) SÜVERN.

Certus, *Zur Lichtbeständigkeit*. Vf. kann nicht bestätigen, daß zwei lichtechte Farben beim Vermischen ihre Lichtechtheit einbüßen. Eine Ausnahme soll lediglich das Abmischen von Buntfarben mit viel Weißfarben bilden. Verfärbungen beim Mischen von Chromgelb u. Lithopone oder bei Chromgelb u. Ultramarin sind auf chem. Rkk. u. nicht auf mangelnde Lichtechtheit zurückzuführen. (Farbe u. Lack 1931. 160. 1/4. 1931.)

SCHEIFELE.

E. B. Cooper, *Färben und Schlichten von Kunstseidenstoffen*. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 332—34. 25/5. 1931.)

FRIEDEMANN.

Edward Robertson, *Winke für das Färben von Kunstseide-Mischgeweben*. Vf. gibt Anweisungen für das Färben von Viscose mit Baumwolle u. mit Wolle, von Acetatseide mit Baumwolle, Wolle oder Viscose. (Rayon Record 5. 357—59. 5/6. 1931.)

FRIEDEMANN.

Herbert Brandenburger, *Kunstseide als Mischfaser*. (Vgl. C. 1930. II. 1011.) Schilderung des Färbens von Viscose, Kupferseide u. Acetatseide in Mischgeweben neben Wolle, Baumwolle u. Seide. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 297—99. 20/5. 1931.)

FRIEDEMANN.

Thomas F. Hughes, *Das Überfärben von Stückwaren aus Seide und Baumwolle*. Das Waschen, Mercerisieren, Seifen u. Bleichen von Stückware aus Seide u. Baumwolle wird beschrieben u. die Färbeweise für saure, direkte u. bas. Farbstoffe angegeben. Zum Schluß geht Vf. noch auf das Bleichen der Seide mit SO₂ ein. (Canadian Textile Journ. 48. Nr. 20. 21—22. 14/5. 1931.)

FRIEDEMANN.

L. L. Lloyd, *Wirkungen von Alkaliresten auf Stückware*. Bleibt, z. B. durch unegales Abquetschen, Alkali in Wollstück, so können sich in der späteren Verarbeitung eine Reihe von Fehlern daraus ergeben. Die Wolle wird beim Erhitzen mit Alkali hydrolysiert u. es treten dann Streifen u. Banden in der gefärbten Ware auf. Ebenso wird die Anfärbefähigkeit, namentlich in hellen Tönen, durch den Alkaligeh. verändert. Endlich gibt freies Alkali beim Potten u. namentlich beim Dekatieren zu großen Unzutraglichkeiten Anlaß. (Canadian Textile Journ. 48. Nr. 20. 23—36. 14/5. 1931.)

FRIEDEMANN.

Noel D. White, *Fehlerhafte Färbungen*. Vf. bespricht die Fehler, die an gefärbter Ware auftreten können, ihre Ursache u. ihre Abstellung. So erwähnt er unegale Anfärbungen, die ihre Ursache in ungleich schnellem Aufziehen der einzelnen Farbstoffe oder in unsachgemäßer Zugabe von Säure u. Salz haben können, dann streifige Färbungen, die von schlecht gereinigtem oder zu lange feucht gelagertem Material herühren u. endlich die zahlreichen Flecken, wie Ölflecke, Schmierer von der Maschine oder Flecken von schlecht gel. Farbstoff. (Textile Colorist 53. 235—37. April 1931.)

FRIEDEMANN.

A. Berger, *Das Schlämmen von Erdfarben*. Muldenförmige Schlämmbehälter, bei denen das Rohmaterial auf einer Seite aufgegeben wird u. das Schlammgut am anderen Ende abläuft, sind Bottichen vorzuziehen. Die Behälter sind mit einem Rühr-

werk ausgestattet. Diese Schlämmapp. ermöglichen nur einen period. Betrieb, da die Behälter von Zeit zu Zeit von den zurückbleibenden Fremdstoffen gereinigt u. entleert werden müssen. Deshalb hat man auch kontinuierlich arbeitende Schlammanlagen geschaffen, die derart arbeiten, daß die ausgeschiedenen Fremdstoffe sofort in Transportgefäße abgeleitet werden. Diese Anlagen bewirken zwar höhere Leistung u. Ersparnis an Arbeitskraft, doch ist die Schlammerei weniger vollkommen als bei den period. arbeitenden Anlagen. Mit den kontinuierlich arbeitenden Anlagen können deshalb nur solche Rohstoffe einwandfrei verarbeitet werden, welche sich in W. leicht zerteilen lassen. (Farbe u. Lack 1931. 70. 4/2.) SCHEIFELE.

W. Woodhall, *Die Herstellung von Titanpigmenten*. Nähere Beschreibung der Herst. von Titandioxyd u. dessen Eignung als Pigment für sich oder in Mischung mit Zinkweiß. Die in Liefervorschriften aufgestellte Bedingung, daß das Titanpigment einen Mindestgeh. an Titandioxyd aufweisen muß, besagt nicht viel, da seine Eigg. nicht allein vom Titangeh., sondern auch von der Herstellungsart abhängen. (Oil Colour Trades Journ. 79. 1609—11. 29/5. 1931.) SCHEIFELE.

L. J. Hooley, *Farbstoffe und ihre Anwendung: Neue technische Fortschritte*. (Vgl. C. 1931. I. 1524.) Übersicht über neue Patente auf allen Gebieten der Beizenfarbstoffe. (Chem. Age 24. Nr. 619. Dyestuffs Monthly Supplement 29. 9/5. 1931.) FRIEDEMANN.

A. Corbellini und **A. Passaggio**, *Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeit des Acenaphthens bei der Herstellung von Farbstoffen der Anthanthronreihe*. Vff. arbeiteten ein Verf. aus, um das im Steinkohlenteer vorkommende Acenaphthen über die Zwischenprodd. Naphthalsäureanhydrid, Naphthalimid, Naphthostyryl, 8-Amino-1-naphthoesäure, 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-dicarbonsäure in das Anthanthron zu überführen. Die Farbstoffe der Anthanthronreihe sind als Küpenfarbstoffe u. als Druckfarbstoffe gut zu verwenden. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 109—13. März 1931. Mailand, Chem.-techn. Inst. d. Univ.) G. WEISS.

—, *Neue Farbstoffe*. Die GENERAL DYESTUFF CORP., New York, bringt unter dem Namen *Rapidogenfarben* neun neue Farbstoffe zur Herst. unbegrenzt haltbarer Druckpasten in den Handel. *Pontacyl Brilliant Blue RR (DU PONT)* ist ein walk- u. schweißechter, sehr klarer saurer Farbstoff für Wolle u. Seide; pflanzliche Faser läßt er rein weiß. Die NEWPORT CHEMICAL WORKS bringen: *Anthrene Brilliant Violet R Paste fine*, einen sehr echten Küpenfarbstoff, der wegen seiner leichten Reduzierbarkeit u. guten Färbefähigkeit besonders für Druck geeignet ist; *Celanthrene Brilliant Blue double powder*, einen Farbstoff für Acetatseide von hoher Lichtechtheit, Egalisierungs- u. Durchfärbefähigkeit, u. *Newport Silk Fast Blue 3 G*, einen sehr licht-, schweiß-, wasch- u. bügelechten Farbstoff für erschwerte u. unerschwerte Seide. Der Farbstoff läßt alle Kunstseiden weiß, ist aber nicht ätzbar. (Textile World 79. 2399. 30/5. 1931.) FRIEDEMANN.

F. Baum, *Schwierigkeiten bei der Öl- und Lackfarbenfabrikation*. Stellungnahme zu den Ausführungen von BÜRSTENBINDER (C. 1931. I. 3402) u. a. Behandlung der Frage, ob aus zwei lichtechten Farben eine lichtechte Mischfarbe resultieren kann u. ob bei Ultramarinblau mit einer Schwefelabspaltung oder Red. zu rechnen ist. (Farbe u. Lack 1931. 232. 13/5. 1931.) SCHEIFELE.

Hans Wolff, unter Mitarbeit von **B. Rosen**, *Zur Frage des Ölbedarfs streichfertiger Farben*. Die Unters. von Mischfarben aus Zinkweiß u. Antimonweiß mit dem Turboviscosimeter von WOLFF-HOEPKE ergab, daß sich weder Viscosität gerade streichfähiger Farben, noch Ölgeh. derselben (krit. Ölgeh.) additiv aus den Komponenten ergeben. Der Ölbedarf wird bis zu dem Verhältnis 2 Antimonweiß: 1 Zinkweiß wesentlich vom Antimonweiß bestimmt, dann macht sich der steigende Zinkweißgeh. stärker geltend. Folgerungen aus der Viscositätsgleichung: $k \cdot p^n = V - V_0$ (p = Pigmentgeh. in Vol.-%; V u. V_0 = Turboviscosität der Farbe u. des Öls). (Farben-Ztg. 36. 1425—26. 9/5. 1931. Berlin.) KÖNIG.

—, *Über das Vergilben*. Vergilben von Weißfarben, Papier, Holz, Textilstoffen, Wachstuch u. Elfenbein. Wärmewrkg. Manganrockner als Verfärbungsursache von Öl- u. Lackfarben. Oxydationen bei der Ölvergilbung unter katalyt. Mitwrkg. von Pigmenten u. Sikkativen. Vergilbung im Dunkeln u. Wiederentfärbung durch Licht. (Farbe u. Lack 1931. 258—69. 27/5. 1931.) KÖNIG.

E. Tichonow, *Bestimmung der Deckkraft der Ölfarben mit dem Deckkraftometer*. In dem App. wird die Deckkraft als krit. Stärke einer Farbschicht bestimmt. Diese krit. Stärke tritt ein, wenn die Farbschicht von bekannter Stärke durch Pressen einen

Lichtschimmer erkennen läßt, der von einer darunter befindlichen Lampe von 1 Kerzenstärke erzeugt wird. Die krit. Schichtstärke läßt unter Zuziehung des spezif. Gewichts die Deckkraft in qcm pro 1 g oder 1 ccm des untersuchten Farbstoffes errechnen. Das Deckkraftometer hat sich bei allen Messungen von Pigmenten u. Sedimentierungen durchaus bewährt. (Farben-Ztg. 36. 1469—70. 16/5. 1931. Moskau, Zentrales Aerohydrodynam. Inst.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln*, insbesondere von Hilfsmitteln für die Textilindustrie durch Sulfonierung von *Tallölsäureestern* u. -*amiden* u. Überführung der Sulfonierungsprodd. in ihre Salze. Z. B. wird der *Tallölsäure-n-butylester* mit SO₃-Gas in Ggw. von CCl₄ sulfoniert u. in das Na-Salz übergeführt. In einem anderen Beispiel wird der *Tallölsäureoxäthylester* in Ggw. von CCl₄ mit Cl·SO₃H oder *Tallölsäureanilid* (aus dem Säurechlorid u. Anilin erhalten) mit konz. H₂SO₄ bei 60—70° sulfoniert. In einigen Beispielen ist die Behandlung von Wolle mit dem Sulfonierungsprodd. evtl. zusammen mit Seife u. Na₂CO₃ beschrieben. (E. P. 340 272 vom 19/7. 1929, ausg. 22/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Erhöhung der Netzwirkung von in der Textilindustrie und ähnlichen Industrien verwendeten Behandlungsflüssigkeiten* (mit Ausnahme bei Druck- u. Färbeprozessen), 1. dad. gek., daß den Behandlungsfl. *Ester der Adipinsäure* bzw. substituierter Adipinsäuren zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß den Behandlungsfl. außer den Estern der Adipinsäure bzw. substituierter Adipinsäuren gleichzeitig Lösungsvermittler, wie Seifen, sulfurierte Öle oder Naphthalinsulfonsäuren, zugesetzt werden. (D. R. P. 524 708 Kl. 8 k, vom 7/3. 1928, ausg. 11/5. 1931.) BEIERSDORF.

H. Th. Böhme Akt.-Ges. Chemische Fabrik, Chemnitz (Erfinder: **Heinrich Bertsch**, Chemnitz), *Verfahren zum Aufhellen der durch Alkylieren von Naphthalinsulfonsäuren entstandenen, als Netzmittel, Durchdringungsmittel, Lösungsvermittler usw. in der Textilindustrie und Lederindustrie benutzten Produkte*, d. d. gek., daß man die Sulfonsäuren in wss. Lsg., evtl. in Ggw. von Säuren, mit Zn-Staub behandelt. (D. R. P. 523 992 Kl. 12 o vom 7/12. 1927, ausg. 6/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, *Verfahren zum Färben von Acetatside*, gek. durch die Verwendung von *1-Alkylamino-4-anilidoanthrachinonen*. Mit *1-Methylamino-4-anilidoanthrachinon* erhält man grünstichig blaue Färbungen. Man kann den Farbstoff auch durch Verreiben mit *Sulficelluloseablage* oder mit den *Sulfonierungsprodukten der Destillationsrückstände von Benzaldehyd oder Terpentin* zu einer 20%ig. Paste in feine Verteilung bringen. (F. P. 697 541 vom 17/6. 1930, ausg. 19/1. 1931. Schwz. Prior. 18/6. 1929.) SCHEMES.

N. M. Rubanowitsch, U. S. S. R., *Verfahren zum Färben von Baumwollgeweben mit Schwefelfarbstoffen*. Die rohen Gewebe werden zunächst mit einer wss. Emulsion aus Mineralölen u. einem Netzmittel, wie z. B. Seife, Kontaktpalter u. Nekal, getränkt, getrocknet u. in üblicher Weise mit den Schwefelfarbstoffen gefärbt. (Russ. P. 17 147 vom 13/2. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien**, Leipzig, und **Alfred Peters**, Dessau), *Verfahren zur Erzeugung gleichmäßiger, nicht bronzierender Färbungen mit Schwefelfarbstoffen*, dad. gek., daß man den Färbebadern geschwefelte Phenole zusetzt oder die gefärbten Stoffe mit geschwefelten Phenolen nachbehandelt. (D. R. P. 521 716 Kl. 8 m vom 12/2. 1928, ausg. 25/3. 1931.) SCHM.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder alkalilöslichen Färbepräparaten*, zum Färben oder Drucken, dad. gek., daß man in trockenem Zustande die nach den Verf. der E. PP. 320 324 oder 324 041 erhältlichen wasserlöslichen Diazoaminoverbb. mit Kupplungskomponenten, die keine —SO₃H- oder —COOH-Gruppe enthalten, mischt. (E. P. 334 529 vom 1/5. 1929, ausg. 2/10. 1930. F. P. 690 393 vom 21/2. 1930, ausg. 19/9. 1930. D. Prior. 25/2. 1929.) SCHEMES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von leicht löslichen Leukoküpenfarbstoffpräparaten*, dad. gek., daß man *Leukoverbb.* von k. färbenden Küpenfarbstoffen der *Thioindigo-* u. *Anthrachinonreihe* mit einem *Netzmittel* (alkylierte Naphthalinsulfonsäuren), einem *Schutzkolloid* (Melasse), einem *Stabilisator* (*Hydrochinon*) u. gegebenenfalls noch mit Ätzkali u. Hydrosulfit mischt. (F. P. 693 042 vom 29/3. 1930, ausg. 14/11. 1930. D. Prior. 30/3. 1929.) SCHEMES.

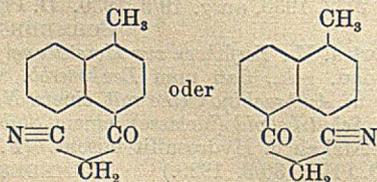
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinz Göbler**, Mannheim), *Verfahren zur Herstellung von Buntreserven mit Küpenfarbstoffen unter Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man für den Reservepapp solche Verdickungsmittel verwendet, die den Illuminationsfarbstoff zunächst als Pigment in Ggw. der üblichen Reservierungsmitteln, z. B. von sauer reagierenden Schwermetallsalzen, so fest fixieren, daß er bei nachfolgendem Spülen u. Säuern nicht abgel. wird, während die Reservierungsmittel hierdurch von der Faser entfernt werden, worauf der Illuminationsfarbstoff in üblicher Weise fixiert wird. Als Verdickungsmassen können verwendet werden die im D. R. P. 479 976 genannten, ferner *Methyl-, Benzyl-, Acetylcellulose* usw., ferner gewisse Kohlehydrate, wie *Johannisbrotmehl*, sowie Eiweißstoffe, wie *Blutalbumin*. Nach Aufdruck des den Illuminationsfarbstoff enthaltenden Reservepapps färbt man wie üblich in der Küpe, spült mit h. W. u. säuert wie üblich, wobei die Reservierungsmassen entfernt werden. Zur Entw. des Illuminationsfarbstoffs wird die Ware mit einem Alkali u. Reduktionsmittel geklotzt, gedämpft u. wie üblich fertiggestellt. (D. R. P. 520 219 Kl. 8n vom 1/4. 1928, ausg. 9/3. 1931.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Joseph Neumann**, Offenbach a. M.), *Verfahren zur Erzeugung von Buntreserven mit Estersalzen von Küpenfarbstoffen unter Eisfarben*, dad. gek., daß man auf die mit der Lsg. von kupplungsfähigen Verb. geklotzte u. getrocknete Ware Küpenfarbstoffe in Form der Estersalze ihrer Leukoverbb. mit Verdickungsmitteln, die außer einem unl. Chromat als Oxydationsmittel Alkalisulfat als Reservierungsmittel enthalten, aufdruckt, trocknet u. dann die Ware, ohne zu dämpfen, mit Diazolösungen beliebiger Basen entwickelt, ab-säuert u. in der üblichen Weise fertigmacht. (D. R. P. 522 957 Kl. 8n vom 6/7. 1929, ausg. 18/4. 1931.) SCHMEDES.

Titan Co. A/S., Frederiksstad, Norwegen, *Titanfarbstoffe*. Gemische von TiO₂ u. BaSO₄ werden in an sich bekannter Weise, aber unter Bedingungen hergestellt, bei denen die Erzeugnisse 40—60, vorzugsweise 45—55% TiO₂ enthalten. Die zunächst entstehenden Fällungen werden abfiltriert, gewaschen, mit neutralisierenden Mitteln, wie Hydroxyden oder Carbonaten von Erdalkalien vermischt u. bei Temp. geglüht, bei denen die vorhandene Titanverb. mikrokristallin., kryptokristallin. oder beide Formen annimmt. Die Erzeugnisse besitzen die hohe Deck- u. Farbkraft der reinen, d. h. von BaSO₄ freien Titanfarbstoffe. (E. P. 346 801 vom 11/12. 1929, ausg. 14/5. 1931. N. Prior. 12/12. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Überführen von Pigmenten in fein verteilte Form*. Anorgan. oder organ. Pigmentfarbstoffe, wie Lacke, Ruß, Schwefel, Schwerspat, Mineralöle, Isothymol, Kunstharze o. dgl. werden mit Sulfosäuren aromat. Verb. behandelt, welche Seitenketten im Molekül enthalten. Die Seitenketten können offen oder geschlossen sein oder sie können auch mehrere Moleküle miteinander verbinden. Ebenso können die entsprechenden Salze Verwendung finden. Gegebenenfalls gibt man Leim, Gelatine, Stärke, Stärkederivv., Celluloseäther o. dgl. für sich oder in Mischung mit wasserlöslichen Gummiarten zu. Man verwendet z. B. das Na-Salz der isopropylierten Naphthalinsulfosäure. (Hierzu vgl. E. P. 297 076; C. 1929. I. 443.) (N. P. 45 850 vom 30/3. 1926, ausg. 26/11. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Substitutionsprodukten von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Auf aromat. KW-stoffe wird bei Temp. unterhalb 60° in Ggw. eines sauren Kondensationsmittels, wie AlCl₃, u. gegebenenfalls eines Verdünnungs- oder Lösungsm., wie CS₂ oder Acetylentetrachlorid, Cyanacetylchlorid zur Einw. gebracht. Dabei braucht das letztere nicht isoliert zu werden u. kann in dem Lösungsm., in dem es aus Cyanessigsäure mit PCl₅ dargestellt wurde, direkt zur Kondensation verwandt werden. Die so erhaltenen Prodd. sind *Zwischenprodd.* für die Farbstoffherst. Z. B. werden 200 Teile AlCl₃ allmählich in eine Mischung von 142 Teilen α -Methylnaphthalin, 150 Teilen Cyanacetylchlorid u. 1000 Vol.

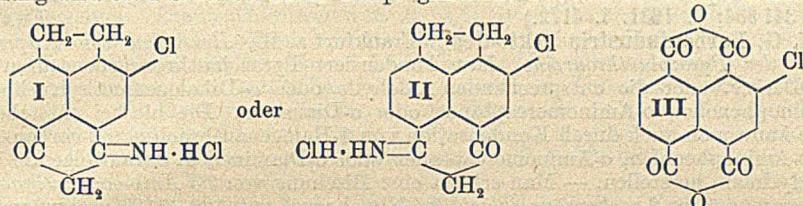


Teilen CS₂ bei 30° eingetragen. Die Temp. wird alsdann auf 40° gesteigert u. dabei bis zur Beendigung der Rk. gehalten. Es hat sich *Cyanacetyl- α -methylnaphthalin* gebildet; kristallisiert aus pAe. in weißen Nadeln, F. 127°. In entsprechender Weise wird aus Acenaphthen *Cyanacetylacenaphthen*

(F. 163°) u. aus Toluol *Cyanacetyloluol* (F. 104°) erhalten. (E. P. 342 373 vom 5/11. 1929, ausg. 26/2. 1931.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Ringketonen der Acenaphthenreihe und von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure und ihren Derivaten. Cyanacetylacenaphthen* sowie dessen Substitutionsprodd. werden bei 110—160° mit AlCl₃ gegebenenfalls in Ggw. eines Verdünnungsmittels, wie Chlorbenzol, behandelt. Die so erhaltenen Ringketone werden durch Oxydation in sauren Medien, wie K- oder Na-Bichromat, Chromsäure usw. in Eg. oder H₂SO₄, oder in alkal. Medium mit Natriumhypochlorit oder KMnO₄ in die *1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure* bzw. ihre Substitutionsprodd. übergeführt. Z. B. werden 20 Teile *3-Chlor-cyanacetylacenaphthen* (aus *3-Chloracenaphthen* u. *Cyanacetylchlorid*; F. 69°) bei 120° in eine Suspension von 80 Teilen AlCl₃ in 120 Teilen trockenem Chlorbenzol allmählich eingetragen; die Mischung wird ca. 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten. Das Rk.-Prod. wird sodann mit



Eis zersetzt u. durch W.-Dampfdest. vom Lösungsm. befreit. Der Rückstand wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. Es wird so das *salzsaure Ketimid des 3-Chloracenaphth-peri-indandions* (I oder II) erhalten; F. über 300°, l. in h. W. Dasselbe wird durch Na-Bichromat u. verd. H₂SO₄ bei 50—60° zur *2-Chlor-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäure* (F. über 300°) oxydiert, die ihrerseits beim Erhitzen auf höhere Temp. in das Anhydrid III übergeht. In ähnlicher Weise entsteht aus *Cyanacetylacenaphthen* das *salzsaure Ketimid des Acenaphth-peri-indandions* (F. über 300°) u. aus diesem weiter die *1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure*. Die nach dem Verf. erhaltenen Körper stellen Zwischenprodd. für die Herst. von Küpenfarbstoffen dar. (E. P. 342 379 vom 6/11. u. 7/11. 1929, ausg. 26/2. 1931. Zus. zu E. P. 342 373; vgl. vorst. Ref.)

R. HERBST.

Scottish Dyes Ltd., David Alexander Whyte Fairweather und John Thomas, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten. Dischwefelsäureester des 2-Aminoanthrahydrochinons* oder seiner Derivv. mit freier 1-Stellung behandelt man in nicht kongosaurer Lsg. mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumferricyanid. — Die wss. Lsg. des Na-Salzes des *β-Aminoanthrahydrochinondischwefelsäureesters* säuert man schwach mit Essigsäure an, so daß Kongopapier nicht geändert wird, u. gibt hierzu Kaliumferricyanid, der abgeschiedene rötlich braune Nd. ist wahrscheinlich der durch Kondensation von 2 Moll. des *Dischwefelsäureesters des Dihydro-2-aminoanthrachinons* entstandene *Dischwefelsäureester des Dihydroindanthrons*. Das Filtrat enthält noch einen neuen Körper, der nach dem Diazotieren mit *β-Naphthol* einen Farbstoff liefert, der noch mit diazotiertem *p-Nitranilin* kuppelt. Ähnlich verhält sich das Na-Salz des *2-Amino-3-chloranthrahydrochinondischwefelsäureesters*, das den *Dischwefelsäureester des Leukodichlorindanthrons* liefert. (E. P. 333 146 vom 25/1. 1929, ausg. 4/9. 1930.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man kondensiert Brom-Bz.-1-Py.-1',2,2'-benzanthronpyrazolanthron mit organ. Verb., die wenigstens ein ersetzbares H-Atom an N, S oder O gebunden enthalten, vorteilhaft in Ggw. von hochsd. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, säurebindenden Verb. u. Katalysatoren, wie Cu-Verb. Die erhaltenen Farbstoffe können alkyliert, acyliert usw. werden. *Dibrom-Bz.-1-Py.-1',2,2'-benzanthronpyrazolanthron* erhitzt man in Naphthalin mit *1-Aminoanthrachinon*, Na-Acetat u. CuO solange zum Sieden, bis der Ausgangsstoff bromfrei ist; nach dem Abkühlen verd. man das Gemisch mit Monochlorbenzol u. filtriert, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe sehr bäucheht grau. Mit *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* erhält man einen grünlichgrau färbenden Farbstoff. Man kann den gleichen Farbstoff auch bei Anwendung von *1,4-Diaminoanthrachinon* u. darauffolgender Benzoylierung erhalten. Mit *2-Aminoanthrachinon* erhält man einen blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. Das durch Bromieren von Benzanthronpyrazolanthron in Chlorsulfonsäure u. Jod erhaltliche *Mono-brom-Bz.-1-Py.-1',2,2'-benzanthronpyrazolanthron* liefert beim Erhitzen mit Naphthalin,

1-Aminoanthrachinon u. Cu-Acetat α -Anthrachinonylaminobenzanthronpyrazolanthron, das Baumwolle aus der Küpe sehr echt blaugrau bis blauschwarz färbt. Das Beispiel 5 des E. P. 341 884 erhaltliche *Dibrom-Bz.-1-Py.-1',2,2'-benzanthronpyrazolanthron* gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol, calcinierter Soda, CuO u. Benzamid einen Baumwolle grünblau färbenden Küpenfarbstoff. Ähnlich verhalten sich die Amide der substituierten Benzoesäuren, Naphthalincarbonsäure, Anthrachinoncarbonsäuren usw. — *Monobrom-Bz.-1-Py.-1',2,2'-benzanthronpyrazolanthron* trägt man in eine 100—120° w. Mischung von Phenol mit K₂CO₃ u. erhitzt langsam auf 180°, nach Beendigung der Rk. kühlt man, dest. den Überschub des Phenols ab u. filtriert, der erhaltene Küpenfarbstoff färbt Baumwolle blau. — Beim Erhitzen von *Dibrom-Bz.-1-Py.-1',2,2'-benzanthronpyrazolanthron* mit Nitrobenzol, Na-Acetat, CuO u. 4-Amino-Bz.-3,5-dichloranthrachinon-2,1-benzacridon entsteht ein Baumwolle grünstichiggrau färbender Küpenfarbstoff. (E. P. 345 651 vom 14/10. 1929, ausg. 23/4. 1931. Zus. zu E. P. 341 884; C. 1931. I. 4172.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Küpenfarbstoffen der Pyrazolanthronreihe. Man kondensiert Pyrazolanthroncarbonsäuren oder ihre Derivv. oder die entsprechenden Aldehyde oder ω -Dihalogenmethylverb. mit o-Aminophenolen, o-Aminomercaptanen oder o-Diaminen. Die hierbei entstehenden Azole kann man auch durch Kondensation von 1-Halogenanthrachinon-2-carbonsäuren mit o-Aminophenolen, o-Aminomercaptanen oder o-Diaminen u. darauffolgende Einw. von Hydrazin herstellen. — Man erhitzt eine Mischung von 2,3-Aminoxyanthrachinon u. Pyrazolanthron-2-carbonsäurechlorid in Nitrobenzol auf 120—130° u. erwärmt das abgeschiedene Kondensationsprod. mit H₂SO₄ auf 130°, wobei Ringschluß zum Oxazol erfolgt. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe chlor- u. seifenecht grünstichig-gelb, durch Alkali werden die Färbungen blauviolett. Durch Methylieren mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitrobenzol erhält man einen Baumwolle orange färbenden Küpenfarbstoff. Aus 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon u. Pyrazolanthron-2-carbonsäurechlorid erhält man einen alkalinechten gelb färbenden Farbstoff, durch Methylieren entsteht ein orange färbender Küpenfarbstoff. 1,2-Diaminoanthrachinon liefert mit Pyrazolanthron-2-carbonsäurechlorid einen gelben Farbstoff; mit o-Phenylendiamin entsteht ein etwas grünstichiger färbender Farbstoff. Durch Kondensation von 1,2-Diaminoanthrachinon mit Methylpyrazolanthron-2-carbonsäurechlorid entsteht ein Baumwolle orange färbender Farbstoff. — Man erhitzt 2-Amino-3-oxyanthrachinon in Monochlorbenzol mit 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid, das erhaltene Kondensationsprod. erwärmt man mit Hydrazinhydrat u. wasserfreiem Pyridin zum Sieden. Zur Überführung in das Oxazol erwärmt man das Prod. mit H₂SO₄. (F. P. 699 937 vom 1/8. 1930, ausg. 21/2. 1931. D. Prior. 5/8. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Halogensubstitutionsprodukten von Anthrachinon- β,α -benzacridonen. Man behandelt Anthrachinon- β,α -benzacridone oder ihre Halogensubstitutionsprod., die noch Halogen aufzunehmen vermögen, mit Halogen oder halogenabgebenden Verb. in An- oder Abwesenheit von anorgan. Lsgs.- oder Verdünnungsmitteln, erforderlichenfalls in Ggw. von Katalysatoren. — Anthrachinon-2,1-benzacridon gibt in Chlorsulfonsäure nach Zusatz von Jod beim Einleiten von Cl₂ einen Baumwolle rot färbenden Küpenfarbstoff. An Stelle des Anthrachinon-2,1-benzacridons kann man auch von der 1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäure, 1-Anilidoanthrachinon-2'-carbonsäure, ihren Estern, Chloriden, Amidon ausgehen. Aus Bz.-3-Methylanthrachinon-2,1-benzacridon erhält man einen etwas blautichiger rot färbenden Küpenfarbstoff. In ein auf 120—130° erwärmtes Gemisch von AlCl₃, NaCl u. Anthrachinon-2,1-benzacridon leitet man unter Rühren Cl ein, das erhaltene Chloranthrachinon-2,1-benzacridon färbt Baumwolle sehr echt rot. Zu einer Lsg. von Anthrachinon-2,1-benzacridon in Chlorsulfonsäure gibt man nach Zusatz von Jod unter Rühren Br u. erwärmt langsam auf 60°, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle rot. Durch Chlorieren von Bz.-3,5-Dichloranthrachinon-2,1-benzacridon erhält man einen rot färbenden Küpenfarbstoff. Chloriert man Bz.-3,5-Dichloranthrachinon-2,1-benzacridon in Chlorsulfonsäure unter Zusatz von FeCl₃, Fe oder Schwefel, so erhält man ein Trichloranthrachinon-2,1-benzacridon, feine gelbrote Nadeln aus Nitrobenzol oder Trichlorbenzol, das Baumwolle sehr rein gelbrot färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 4',6'-Dichloranilido-1-anthrachinon-2'-carbonsäure oder seinen Derivv., Bz.-3-Chlor-Bz.-5-brom- oder Bz.-3-Brom-Bz.-5-chlor- oder Bz.-3,5-Dibromanthrachinonbenzacridon. — Zu einer Lsg. von Bz.-3,5-Dichloranthrachinon-2,1-benzacridon in Chlorsulfonsäure gibt man nach Zusatz von etwas Schwefel

Br, das erhaltene *Monobrom-Bz.-3,5-dichloranthrachinon-2,1-benzacridon* färbt Baumwolle blaustichig rot. Durch Chlorieren von *4-Nitro-Bz.-3,5-dichloranthrachinon-2,1-benzacridon* erhält man einen Baumwolle schieferblau färbenden Farbstoff. Durch Chlorieren von *Bz.-3,5-Dichloranthrachinon-2,1-benzacridon* in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Jod mit Cl entsteht ein *Pentachloranthrachinon-2,1-benzacridon*. Das in ähnlicher Weise hergestellte *Tetrachloranthrachinon-2,1-benzacridon* färbt Baumwolle rot. Durch Behandeln von *Bz.-3,5-Dichlor-4-chloranthrachinon-2,1-benzacridon* in Chlorsulfonsäure mit Br in Ggw. von Schwefel entsteht *Bromtrichloranthrachinon-2,1-benzacridon*, das Baumwolle blaustichigrot färbt. In ein auf 90—100° erhitztes Gemisch von *Bz.-3,5-Dichlor-4-chloranthrachinon-2,1-benzacridon* mit FeCl₃ u. NaCl leitet man Cl, man erhält einen Baumwolle rot färbenden Küpenfarbstoff. Beim Chlorieren von *Bz.-3-Chloranthrachinon-2,1-benzacridon* erhält man einen Baumwolle blaustichigrot färbenden Farbstoff. In ähnlicher Weise kann man *Pentachloranthrachinon-2,1-benzacridone* erhalten. Durch Chlorieren von *Bz.-3,5-Dimethylantrachinon-2,1-benzacridon* entsteht ein Baumwolle rötlich violett färbendes *Dichlor-Bz.-3,5-dimethylantrachinon-2,1-benzacridon*. *Anthrachinon-2,1,6,5-dibenzacridon* gibt ein *Chloranthrachinon-2,1,6,5-dibenzacridon*, das Baumwolle violettblau färbt, die Bromverb. besitzt ähnliche färb. Eig. Als Ausgangsstoffe kann man ferner *Bz.-5-Chlor-, Bz.-2,3-Dichlor-, Bz.-3,4-Dichlor-, Bz.-2,4-Dichlor-, Bz.-2,3,4-Trichlor-, Bz.-3,4,5-Trichlor-, Bz.-2,3,5-Trichlor-antrachinon-2,1-benzacridon* verwenden. (F. P. 700 053 vom 4/8. 1930, ausg. 24/2. 1931. D. Prior. 20/8. 1929.) FRANZ.

I. K. Traubenberg und E. S. Wasserman, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen*. Dinitrochlornaphthalin vom F. 106° oder 180° oder eine Mischung beider, wie sie durch Nitrierung von α -Chlornaphthalin entsteht, werden mit Na-Polysulfiden in Ggw. von Ätzalkalien bei etwa 100° verschm. u. in üblicher Weise isoliert. An Stelle der Dinitrochlornaphthaline kann man auch das durch Verseifung dieser gebildete Dinitronaphthol verwenden. (Russ. P. 17 538 vom 18/5. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farblacke*. Bas. Farbstoffe, welche saure Gruppen enthalten können, werden aus ihren Lsgg. mit Hilfe von Salzen komplexer anorgan. Säuren gefällt, welche auf eine Wasserstoffionkonz. eingestellt worden sind, die geringer ist als die der entsprechenden sauren Salze, aber größer als $p_H = 7$. Geeignete Salze sind die der Phosphor-, Kiesel-, Antimonyl-, Boryl-, Chrom- u. -molybdän-, -wolfram- oder -molybdänwolframsäuren. Die Einstellung der Wasserstoffionkonz. kann auch nach der Fällung erfolgen. (E. P. 346 263 vom 7/10. 1929, ausg. 7/5. 1931.) KÜHLING.

Charles Marie Joseph Le Bos d'Espinoy, Frankreich, *Überzugs- und Anstrichmittel*, bestehend aus Bimsstein- oder Ziegelmehl, evtl. unter Zusatz von CaCO₃ o. dgl., das mit einer Lsg. von Leim oder Gelatine angerührt wird. (F. P. 700 758 vom 28/10. 1929, ausg. 6/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

Gustav Ehrentraut, Friedersdorf b. Zittau, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Anstrichmittels*, dad. gek., daß Ton, der gegebenenfalls mit Farbzusätzen versehen ist, mit Wasserglas bzw. Gemischen von Wasserglas u. Ölfarbe zu einer streichfähigen M. verarbeitet wird. Der Anstrich wird für Holz, Steine oder Dachpappe verwendet. (D. R. P. 499 142 Kl. 22 g vom 5/4. 1925, ausg. 6/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Erich Stock, *Untersuchungen über die Harze*. IX. Mitt. (VIII. vgl. C. 1931. I. 3181.) Weitere Beiträge zur DONATHSchen Harzrk. Ein Glycerin-Harzester mit der SZ. unter 5 gab keine Kolophoniumrk., da der Ausfall der Rk. von der Höhe der SZ. des betreffenden Esters abhängig ist. Tabelle mit den Rkk. von 11 Harzestern u. 1 Kalkharz des Handels unter Berücksichtigung der SZ. (Farben-Ztg. 36. 1473. 16/5. 1931. Krefeld, Staatl. Färbereischule.) KÖNIG.

J.-H. Frydlander, *Synthetische Harze. Glyptal- und Vinylharze*. Fortsetzung der C. 1931. I. 3520 ref. Arbeit. (Rev. Produits chim. 34. 197—201. 15/4. 1931.) SCHEIF.

Lenz, *Die Verdunstung von Lösungsmitteln*. Aufführung von 14 Ursachen, die für den Verdunstungsvorgang von Bedeutung sind. 3 Tabellen über Mol.-Gew., Kp., Verdunstungszahl, Dampfdruck, spezif. Wärme, latente Wärme, Wärmeleitfähigkeit u. Oberflächenspannung von Estern, einwertigen Alkoholen u. aromat. KW-stoffen. (Farbe u. Lack 1931. 256. 27/5. 1931.) KÖNIG.

W. Huth, *Verdunstungskälte von Lösungsmitteln*. Berichtigung zu dem Aufsatz von DABISCH (vgl. C. 1931. I. 3521) über die Erwärmung hygroskop. Lösungsm. beim anfänglichen Verdunsten. Die freiwerdende Wärmemenge wird auf ein unregelmäßiges Verh. mancher Substanzen, die Hydrate bilden, zurückgeführt u. experimentell bestätigt. Es handelt sich also nicht um Kondensationswärme, sondern um W.-Aufnahme unter Erwärmung. (Farben-Ztg. 36. 1432. 9/5. 1931. Wien.) KÖNIG.

—, *Toluolersatz als Verdünnungsmittel für Celluloseesterlacke*. Als Ersatz für Toluol wird eine Petroleumnaphtha vorgeschlagen, welche zwischen 100 u. 140° siedet u. 40% arom. KW-stoffe enthält. Die Verschnitt- oder Verdünnungsfähigkeit von Nitrocellulosegg. beträgt bei Toluol etwa das Zwei- bis Dreifache wie bei Naphtha. (Oil Colour Trades Journ. 79. 1607—08. 29/5. 1931.) SCHEIFELE.

Fred Grove-Palmer, *Weichhaltungsmittel*. I.—VI. Mitt. Angaben über Herst. u. Eig. von Campher, Ricinusöl, Leinöl, Rapsöl, Tungöl, Trikresylphosphat, Dibutyltartrat, Dibutylphthalat, Butylstearat, Benzylalkohol, Eugenol, Cyclohexanol-, Methylcyclohexanoloxalat, Furfural, Diacetonalkohol, Glykolester u. Äthyllactat. (Brit. ind. Finishing 1. 109—10. 133—34. 155—56. 186—87. 205—06. 242—44. 1930.) SCHEIFELE.

J. H. Frydlander, *Fette Firnisse und mit schnelltrocknendem Öl lackierte Malereien*. Erforschung der Firnisse. Widerstand der trockenen Schicht u. Anwendung des Firnisses. Herst. der schnelltrocknenden Firnisse. Tabellen u. Vorschriften auf der Basis von Albertolen. (Moniteur Produits chim. 13. Nr. 146. 3—12. 15/5. 1931.) KÖNIG.

E. Gebauer-Fuelnegg und Gottfried Konopatsch, *Kobalttrockner*. Verschiedene Kobaltverbb. bekannter Struktur u. Reinheit wurden in den meisten Fällen als wirksame Sikkative befunden. Einige solcher Sikkativlsgg. gaben mit chines. Holzöl glasklare Filme. Einfache Salze, wie wasserfreie Kobalt-Halogenverbb., wurden auch als befriedigende Trockner erkannt. Mit Photogrammen der getrockneten Filme. (Ind. engin. Chem. 23. 163—65. Febr. 1931. Wien.) KÖNIG.

Frederick William Kressman, V. St. A., *Behandlung von Holzharz*. Ein Holzharz oder Gummiharz, das Resen u. Abietinsäure enthält, wird im Vakuum bei Drucken von 5 bis 10 mm u. nicht über 260° liegenden Temp. dest., wobei die Destillate fraktioniert aufgefangen werden. Zuerst wird so eine an Resen reiche Fraktion u. schließlich eine an Abietinsäure reiche Fraktion erhalten. Bei dieser Arbeitsweise findet eine Zers. zu Nebenprod. nur in ganz untergeordnetem Maße statt. Z. B. dest. aus einem geschmolzenen Harze bei 10 mm zwischen 205—240° ein resenreiches Prod., zwischen 240—260° alsdann der Abietinsäureanteil. Die Fraktionen können durch erneute Dest. in entsprechender Weise angereichert werden. (F. P. 689 731 vom 11/2. 1930, ausg. 10/9. 1930. A. Prior. 11/2. 1929.) R. HERBST.

A. A. Denisow, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Kolophonium aus Harz*. Die durch Destillation mit überhitztem H₂O-Dampf von Terpentinöl befreiten Gase werden mit Bzn. extrahiert u. der Extrakt mit NH₃ behandelt. Die unterschiedene NH₃-Seife wird durch Erhitzen auf 100—110° zerlegt. (Russ. P. 16 797 vom 17/10. 1925, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Lester V. Adams**, Schenectady, N. Y., *Herstellung eines Kunstharzes auf Glyptalbasis* aus einer mehrbas. Säure, einem mehrwertigen Alkohol u. einer Metallseife oder einem Erdalkali-alkohol eines mehrwertigen Alkohols. — Z. B. werden benutzt 68,8 Teile Phthalsäureanhydrid, 28,3 Teile Glycerin u. 2,9 Teile Co-Linoleat oder Pb-Linoleat. In einem anderen Beispiel sind folgende Mengenverhältnisse angegeben: 65,3 Teile Phthalsäureanhydrid, 32,6 Teile Glycerin u. 2,1 Teile Al-Stearat oder 63,1 Teile Phthalsäureanhydrid, 26,4 Teile Glycerin u. 10,5 Teile Fe- oder Bi-Lactat. In einem Beispiel wird aus Glycerin u. Ca-Metall das entsprechende Ca-Alkoholat hergestellt u. damit Phthalsäureanhydrid kondensiert. (A. P. 1 805 473 vom 1/5. 1928, ausg. 19/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Bakelite Corp., V. St. A., *Kunstharzlösungen*, bestehend aus einem nicht härtbaren Thioharnstoffharz, einem methylenhaltigen Härtungsmittel u. einem gemeinsamen Lösungsm. — Z. B. erhitzt man 300 g Thioharnstoff u. 650 g 40%ig. CH₂O am Rückfluß, fällt das Harz mit 1000—1500 ccm H₂O, l. das Harz in Äthyllactat, Äthylenglykol, Äthyläther des Äthylenglykols oder anderen geeigneten Lösungsm. u. gibt 50—75 g Paraformaldehyd zu. Die Lsgg. werden zu Imprägnierungen, als Lacke usw. verwendet. (F. P. 698 091 vom 26/6. 1930, ausg. 27/1. 1931.) THIEL.

W. D. Otsing, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung wasserfreier alkoholischer Lösungen von Phenol-Formaldehydkondensationsprodukten*. Das von W. abgetrennte

primäre Kondensationsprod. wird in A. gel. u. die alkoh. Lsg. mit CaC₂ entwässert. (Russ. P. 17 730 vom 31/10. 1929, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

W. D. Otsing, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Bakelit*. Die Kondensation von Phenol u. Formaldehyd erfolgt in Ggw. von neutralen Salzen der Di-, Tri-, Tetra- oder Pentathionsäuren. (Russ. P. 17 729 vom 12/4. 1929, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

N. W. Tschernich, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung eines weißen Bakelitlacks*. Eine alkoh. Lsg. des primären Phenol-Formaldehydkondensationsprod. (Bakelit A) wird mit einer Mischung von ZnO u. wasserfreiem ZnSO₄ vermischt. (Russ. P. 16 076 vom 3/12. 1927, ausg. 31/7. 1930.) RICHTER.

Kazue Oiwa, Kawabegun Hyogo-Ken, Japan, übert. von: **Kazuo Takemura**, Minami-Ku Osaka, Japan, *Lack*, enthaltend Nitrocellulose, gelbes K-Prussiat u. pulverisierten Bambus. Eine geeignete Zus. ist beispielsweise folgende: 15 g Nitrocellulose, 35 g Amylacetat, 10 g Ae., 10 g Aceton, 20 g A., 5 g Dibutyltartrat, 3 g gelbes K-Prussiat, 5 g pulverisierter Bambus. Der Lack eignet sich zum Eisen- u. Schiffsanstrich sowie zur elektr. Isolierung von Drähten. (A. P. 1 791 879 vom 3/8. 1926, ausg. 10/2. 1931.) R. HERBST.

Maurice Percot, Frankreich, *Herstellung von farbigen Celluloselacken*. Man setzt den unter Vermeidung von bas. Farbstoffen gefärbten Lacken Essigsäure zu, um die Farbe der Lacke beständiger zu machen. (F. P. 698 712 vom 9/10. 1929, ausg. 3/2. 1931.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leo Rosenthal** und **Reinhard Hebermehl**, Wiesdorf), *Verfahren zur Herstellung von Celluloseätherlacken* u. Lsgg. aus solchen Celluloseäthern, die neben Methoxyl- oder Äthoxygruppen noch Alkoxygruppen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen enthalten, dad. gek., daß als Lösungsm. Mischungen von aliphat. oder hydroaromat. KW-stoffen u. Alkoholen verwendet werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Estern, Ketonen trocknenden oder nichttrocknenden Ölen, Weichmachungsmitteln, Harzen, l. oder unl. Farbstoffen, Füllmitteln u. dgl. (D. R. P. 525 424 Kl. 22h vom 22/1. 1930, ausg. 23/5. 1931.) ENGEROFF.

C. Julius Ruppman, Dresden, *Verfahren zum Auffrischen alter Öllackanstriche*, insbesondere bei Kraftfahrzeugen, durch Aufbringen eines die alte Lackschicht auflösenden Anstrichstoffes, 1. dad. gek., daß als Lacklösungsm. eine Mischung von Fuselöl, Aceton u. Amylacetat ungefähr in einem Mischverhältnis von 3:1:3 in der Weise verwendet wird, daß bei starken Rissen der Zusatz von Aceton vergrößert, während bei sehr kleinen Rissen je nach deren Tiefe die obengenannte Mischung mit einem im Verhältnis von etwa 1:1 zusammengesetzten Gemenge von Äthylchlorid u. Tetrachlorkohlenstoff in einem Verhältnis von ungefähr 1:4 verd. wird. — 2. dad. gek., daß als schwächeres Lacklösungsm. eine im Verhältnis von etwa 1:1 zusammengesetzte Mischung von Fuselöl u. Amylacetat verwendet wird, der im Verhältnis von etwa 1:5 ein im Verhältnis von etwa 1:1 gemischtes Gemenge von Amylacetat u. Tetrachlorkohlenstoff beigegeben ist. (D. R. P. 525 642 Kl. 75c vom 10/10. 1928, ausg. 27/5. 1931.) ENGEROFF.

S. N. Popow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Firnisersatz*. Die bei der therm. Zers. von Mineralölen oder Destillaten sich bildenden Gase u. Dämpfe werden zwecks Polymerisation durch ein mit Floridin gefülltes Rohr geleitet. Die Polymerisationsprod. werden hierauf aus dem Floridin mit Bzl. oder Bzl. in Mischung mit A. oder Aceton extrahiert u. der nach dem Abdest. verbleibende Rückstand in Solventnaphtha gel. (Russ. P. 15 495 vom 25/3. 1929, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Hans Joachim Müller, Einführung von **Lothar Hock**, *Physikalische und physikalisch-chemische Grundlagen der Kautschuktechnologie in allgemeinverständlicher Darstellung*. (Gummi-Ztg. 44. 1644—47. 1694—96. 1744—45. 1796—97. Mai 1930.) ALBU.

Sergius Iwanow, *Einiges über das Studium der kautschukhaltigen Pflanzen und des Kautschuks der U. d. S. S. R.* Das Studium von etwa 150 in Rußland wildwachsenden Composita- u. Euphorbiaarten zeigte einen Kautschukgeh. bis zu 3%. Die Gewinnung aus diesen Pflanzen ist eine Frage der Extraktion, der besondere Aufmerksamkeit zugewandt wurde. (Kautschuk 6. 237—39. 256—58. Nov. 1930.) ALBU.

H. Hopff und **G. v. Susich**, *Röntgenographische Untersuchung von Guttapercha und Balata*. Röntgenograph. Studien an Guttapercha- u. Balatakohlenwasserstoff ergaben die Identität der beiden KW-stoffe. Eine Identität mit dem Kautschukkohlenwasserstoff besteht aber nicht. Widersprechende Angaben wurden durch die Beobachtung zweier verschiedener Guttamodifikationen mit einem Umwandlungspunkt bei ca. 60° erklärt. Die über dieser Temp. stabile Form ist wie Kautschuk selbst amorph, wird beim Dehnen kristallin u. gibt ein Faserdiagramm, aus dem sich eine Identitätsperiode von 4,7 bzw. 9,4 Å berechnet. (Kautschuk 6. 234—37; Rev. gén. Caoutchouc 7. Nr. 65. 23—26. Nov. 1930. Ludwigshafen, Hauptlabor. I. G. Farbenindustrie.) ALBU.

Charles W. Stillwell und **George L. Clark**, *Weitere röntgenographische Studien an Guttapercha und Balata*. (Vgl. C. 1931. I. 3622.) Von verschiedenen Proben Guttapercha u. Balata werden mit Molybdänstrahlung DEBYE-SCHERRER-Diagramme aufgenommen, vereinzelt auch Lochdiagramme unter Verwendung von Kupferstrahlung. Die Interferenzen wurden erhalten durch Durchleuchtung einer einzelnen dünnen Haut oder einer Probe, die quer durch eine Anzahl dieser dünnen Hälte geschnitten war. Es ergibt sich, daß möglicherweise kein Unterschied zwischen Balata u. Guttapercha besteht, trotzdem ein Teil der handelsüblich als Balata bezeichneten Proben ein anderes Interferenzbild als Guttapercha gibt. Balata ist ursprünglich mit Guttapercha ident., ist aber durch eine Temperaturerhöhung auf über 60° in seinen physikal. Eigg. verändert worden. (Kautschuk 7. 86—89. Mai 1931. Illinois, Univ.) ALBU.

E. A. Grenquist, *Die Verteilung von Gasruß und die physikalischen Eigenschaften von Kautschukmischungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1930. II. 2314 referierten Arbeit. (Kautschuk 6. 229—33. Nov. 1930.) ALBU.

E. P. W. Kearsley und **C. R. Park**, *Der Einfluß von Grit auf die mechanischen Eigenschaften einer Gasrußmischung*. Ein Gritgeh. bis zu 3% hat nur wenig Einfluß auf die Festigkeit oder den Modulus. Die Prüfung des Dispersionsgrads ist in den Vordergrund zu stellen. (Rubber Age [New York] 29. 79—80. 25/4. 1931.) FROMANDI.

Philip Schidowitz und **Maurice Philpott**, *Mineralischer Ruß als verstärkender Füllstoff*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. I. 3522 referierten Arbeit. (Kautschuk 6. 197—99. 204—07. Sept. 1930. London.) ALBU.

J. R. Hoover und **F. L. Haushalter**, *Einige neue industrielle Anwendungen von Kautschuk*. Übersicht über die Verwendung von Kautschuk als Lagermaterial, zur Korrosionsverhinderung durch Elektroplattierung mit Hilfe des Anodeverf., als Vibrations- u. Geräuschkämpfer in Automobilen usw., zum Auskleiden von Säurebehältern, Tankwagen, Ventilen, Kugelmühlen usw., an Flugzeugen zur Entfernung des sich an den Tragflächen bildenden Eises usw. Neue Wege im Mischungsaufbau u. in seiner Verarbeitungsmethodik erschließen dem Kautschuk immer mehr Verwendungsmöglichkeiten. (Ind. engin. Chem. 23. 462—69. Mai 1931.) FROMANDI.

Soc. Italiana Pirelli und **Ugo Pestalozza**, Mailand, *Konzentrieren von Kautschukmilch*. Das Kautschukmilchserum wird derart abfiltriert, daß die Filterfläche stets frei von Kautschukteilchen bleibt. Zu dem Zweck verwendet man ein U-Rohr, in dessen Schenkeln poröse Tonröhren angebracht sind, durch die das Serum abgesaugt wird. Durch Über- bzw. Unterdruck in den Schenkeln wird die Kautschukmilch dauernd in Bewegung gehalten. Erhitzen beschleunigt das Filtrieren. Man erhält ein Konzentrat von 60 bis 70% Kautschukgeh. (E. P. 344 875 vom 8/11. 1929, ausg. 9/4. 1931.) PANKOW.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **Alexander A. Nikitin**, New Jersey, *Konservieren von Kautschukmilch*. Man versetzt Kautschukmilch mit geringen Mengen von Phenol, seinen Homologen oder Analogenen, zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 2 pro Mille, zusammen mit einer geringen Menge eines aliphath. KW-stoffes, wie Kerosin, Gasolin oder Paraffinöl. (A. P. 1 801 754 vom 10/7. 1929, ausg. 21/4. 1931.) PANKOW.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, New Jersey, und **Eardley Hazell**, New York, *Erhöhung der Stabilität und Filtrierbarkeit von Kautschukmilch*. Man versetzt Kautschukmilch mit geringen Mengen von Zimtaldehyd oder Butyr-, Hept-, Duodecyl-, Benz-, Salicyl- oder Furfuraldehyd in Form ihrer Lsgg. oder Emulsionen. Man kann vorher die Kautschukmilch kurze Zeit auf etwa 100° erhitzen u. ihr evtl. etwas Seife zusetzen. (A. P. 1 802 753 vom 22/4. 1927, ausg. 28/4. 1931.) PANKOW.

Reginald Cambridge Swabey, Glasgow, *Kautschukmischungen*. Aus einer

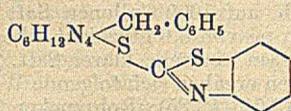
Mischung von 37 Teilen *Kautschuk*, 27,8 Teilen *Guttapercha* oder *Balata*, 22,2 Teilen *Chinaclay*, 9,25 Teilen S u. 3,75 Teilen eines Beschleunigers wird ein mit einer Füllung aus 9,75 Teilen *Kautschuk*, 58,5 Teilen *Bleiglätte*, 29,35 Teilen *Baumwollsaatöl* u. 2,4 Teilen S versehener Ball hergestellt, der sich als *Golfball* vor allem eignet. Die *Ballhülle* besitzt ein spezif. Gewicht 1, die *Füllmasse* ein solches von 6. (E. P. 341 566 vom 24/10. 1929, ausg. 12/2. 1931.) R. HERBST.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **William A. Steinle**, New York, *Herstellung von Kautschukmischungen*. Emulsionen von Zusatzstoffen, die in *Kautschuk* eindiffundieren, werden mit der *Kautschukoberfläche* in *Berührung* gebracht. Eine *Kautschukmischung*, die neben *Vulkanisiermitteln* *Dibenzylamin* enthält, wird in eine *CS₂-Emulsion* getaucht, worauf durch *Diffusion* des *CS₂* ein wirksamer *Beschleuniger* entsteht. In gleicher Weise können *Emulsionen* von *Beschleunigern*, *Alterungsschutzmitteln*, wie *p-Nitrosodiphenylamin*, *Mitteln* gegen *Rißbildung*, wie *Diphenylsulfoxyd*, *Vulkanisationsverzögerer*, wie *Äthylloxalat*, oder *Farbstoffe*, wie *Lithol Toner Rot* angewendet werden. (A. P. 1 802 740 vom 19/10. 1927, ausg. 28/4. 1931.) PANKOW.

W. A. Sorokin und **E. N. Kusina**, U. S. S. R., *Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk*. Als *Vulkanisationsbeschleuniger* verwendet man das *Kondensationsprod.* vom *Acetaldehyd* mit *Dimethyl-p-phenylendiamin*. (Russ. P. 14 913 vom 23/6. 1927, ausg. 30/4. 1930.) RICHTER.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Adrien Cambron**, Ottawa, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet ein in *Abwesenheit* von *W.* in *Ggw.* geringer *Mengen* von *ZnCl₂* erhaltenes *Kondensationsprod.* aus *Acetaldehyd* u. *Anilin*, wobei man evtl. die *Kondensation* durch nachträglichen *Zusatz* geringer *Mengen* einer *Mineralsäure* beendet. Das *Prod.* hat keinen bestimmten *F.* u. erweicht gegen 80°. (A. P. 1 796 240 vom 20/1. 1926, ausg. 10/3. 1931.) PANKOW.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*.

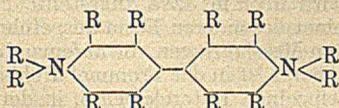


Man verwendet das *Rk.-prod.* aus dem *Metallsalz* eines evtl. *substituierten Mercaptothiazols* mit dem *Additionsprod.* aus *Benzylhalogenid* u. *Hexamethylentetramin*, wahrscheinlich *nebenstehende Formel*. Die *krystallin.*, *hochschm.* *Substanz* wird evtl. *zusammen* mit *anderen Beschleunigern* *Kautschuk* in einer *Menge*

von $\frac{1}{4}$ — 10% zugesetzt u. erhöht *Zugfestigkeit* u. *Abreibungswiderstand*. — *Wss. Lsgg.* von 9,5 g *Mercaptobenzothiazol-Na* u. 13,3 g *Hexamethylentetraminbenzylchlorid* werden *gemischt*. Nach *einigem Stehen* wird die *trübe Mischung* *klar* u. gibt 20 g des *Rk.-Prod.*, das aus *A.* *umkrystallisiert* werden kann. *Hellgelbes Pulver*, *F.* 140°. (F. P. 700 320 vom 24/7. 1930, ausg. 27/2. 1931. A. Prior. 2/8. 1929.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Albert Mitchell Clifford**, Ohio, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Man verwendet *Substanzen* nebenst. *Formel*, worin *R₁*, *R₂* u. *R₃* *Bzl.* oder *unsubstituierte Bzl.-Gruppen* bedeuten, z. B. *Diaminotriphenylmethan*, *p-Nitrophenyl-di-p-amino-m-xylylmethan*, *Phenyl-di-p-aminotylmethan*, *p-Methyl-p',p''-diaminotriphenylmethan*. — Man *erhitzt* 50 *Teile Anilin*, 6 *Teile Benzaldehyd* u. 1 *Teil Anilinhydrochlorid* auf 140—150° u. erhält nach *Abkühlen* ein *ebenfalls* als *Alterungsschutz* *verwendbares Anilinsadditionsprod.* des *Diaminotriphenylmethans* u. nach *Dampfdest.* das *Diaminotriphenylmethan* (*F.* 126°). Durch *Erhitzen* desselben mit *o-Toluidin*- oder *m-Phenylendiamin* erhält man *Additionsprodd.* vom *F.* 121—122° bzw. 130—135°, die *ebenfalls* als *Alterungsschutz* *verwendet* werden können. (E. P. 346 079 vom 4/2. 1930, ausg. 30/4. 1931. A. Prior. 14/3. 1929.) PANKOW.

American Cyanamid Co., New Jersey, übert. von: **Ludwig J. Christmann**,



New Jersey, Alterungsschutzmittel für Kautschuk. Man verwendet *Aminodiphenylderiv.* nebenst. *Formel*, worin *R = H* oder eine *Alkylgruppe*, die auch *substituiert* sein kann, *bedeutet* u. *wenigstens ein R Alkyl* ist, wie z. B. *o-Dianisidin* *o-Toluidin*, *Tetraäthyl-* oder *Tetramethylbenzidin*.

Letztere Verb. erhält man durch *Erhitzen* von 60 *Teilen Dimethylanilin*, 260 *Teilen H₂SO₄* (90%) u. 2 *Teilen Terpentin* auf 190—200°, *abkühlen* u. *neutralisieren* mit *NH₃*. (A. P. 1 800 435 vom 21/8. 1928, ausg. 14/4. 1931.) PANKOW.

Liverpool Rubber Co. Ltd. und George Thorne, Liverpool, Verzieren von Kautschukoberflächen. Man überzieht eine Form mit Kautschukmilch, koaguliert u. bringt Form mit Überzug in einen Behälter mit W., der durch eine nicht bis zum Boden reichende Zwischenwand in zwei Teile geteilt ist. Auf die Oberfläche eines Teils gießt man geringe Mengen mit anorgan. Pigmenten gefärbter Kautschuklsgg. in Form dünner unregelmäßiger Streifen, taucht den Kautschuküberzug hinein u. führt ihn unter der Trennwand durch in den anderen Teil des Behälters, wo er aus dem klaren W. herausgenommen wird. Man kann so u. a. Kautschukschuhe färben. (E. P. 335 612 vom 28/6. 1929, ausg. 23/10. 1930.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Harold Gray, Akron, Ohio, Herstellung von Kompositionsstoffen. Um verschiedene Materialien, wie Metalle, Kautschuk, Leder, Gewebe, Holz fest miteinander zu vereinigen, verwendet man Rk.-Prodd. aus vegetabil. Ölen u. starken anorgan. nicht oxydierend wirkenden Säuren oder Verbb., aus welchen durch Dissoziation solche Säuren entstehen. Will man z. B. eine Stahlplatte mit einem Kautschukfabrikat vereinigen, so bestreicht man die Stahlplatte mit einem Prod., welches durch Einw. von H₂SO₄ (1,84) oder POCl₃ auf Holzöl erhalten wurde, legt das Kautschukfabrikat darauf und preßt das Ganze bei erhöhter Temp. zusammen. Statt Holzöl kann man auch Leinöl, Ricinusöl oder Harzöl, statt H₂SO₄ oder POCl₃ auch verschiedene Metallchloride, -bromide oder -sulfate verwenden. (A. P. 1 774 324 vom 22/4. 1927, ausg. 26/8. 1930.) BEIERSDORF.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Albert A. Hopkins, Vom Zuckerrohr zum Krystallzuckerwürfel. (Scient. American 144. 106—10. Febr. 1931.) FRIESE.

T. E. Holloway, Schädigung des Zuckerrohres durch Insekten. VI. (V. vgl. C. 1931 I. 3732.) (Facts about Sugar 26. 209—11. Mai 1931.) TAEGENER.

T. B. Wayne, Die Klärung des Rohrzuckersaftes. Durch die Einführung der Saffreinigung mit Na₂Al₂O₄ in Mengen von 0,2—0,6 lb. auf 1000 Gallonen Saft vor der Kalkzugabe, die zunächst in der Kälte bis zu einem pH von 8,6 geschieht, ehe Erhitzung auf 210° F. erfolgt, ergab sich nach Absitzenlassen ein sehr klarer Saft. Bei einer Beimischung von 0,2 lb. Na₂Al₂O₄ auf 1000 Gallonen ergaben sich folgende Werte für den dünnen, in () für den geklärten Saft: Brix 13,50 (12,85); Rohrzucker 9,85 (9,83); Reinheit 72,96 (76,50); Invertzucker 1,19 (1,13); Farbzahl 1289,0 (7,78). Die Kolloidbeseitigung betrug 39,6%. (Facts about Sugar 26. 168—74. April 1931.) FRIESE.

R. Mestre, Die Hydrosulfite in der Zuckerfabrikation. Vf. bespricht die Anwendung des Ca- u. des Zn-Hydrosulfits in der Zuckerfabrikation. Er bemerkt, daß letzteres im Verlaufe des Fabrikationsganges in Zinkoxydhydrat übergeht, welches im Schaum verbleibt. (Vgl. C. 1927. I. 2779.) (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 48. 76. Febr. 1931.) FRIESE.

Jean Guillaume, Natriumhydrosulfit in der Rohrzuckerfabrikation. Durch die Beigabe von 75 g Natriumhydrosulfit auf 10 cbm Saft erzielt Vf. eine hervorragende Entfärbung beim Kochen. Dieses verläuft glatter infolge Umsetzung einer gewissen Menge der Ca-Salze in solche des Na. Man erhält klare Zuckerlsg. über Nr. 3. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 48. 117—19. März 1931.) FRIESE.

G. Hrudka, Kieselgur in der Zuckerindustrie. Die Verwendung hochwertiger Kieselgurden als Filterhilfs- u. Klärmittel hat stark zugenommen. Die Wrkg. der einzelnen Sorten (in bezug auf Durchflußzeit u. Laufdauer der Filter) ist je nach der Reinheit verschieden. Hyflo-Cel wirkt am besten. Durch reine Kieselgurbehandlung werden 10—24%, bei kombinierter Kieselgur-Aktiv-Kohlenbehandlung 30—99% aller Kolloidstoffe ausgeschieden. Arbeitsschema für die günstigste Verwendung der Kieselgur im prakt. Betriebe. (Dtsch. Zuckerind. 56. 507—08. 535—38. 16/5. 1931.) TAEG.

—, **Metafiltration in der Zuckerindustrie.** Es wird über in Java angestellte Filtrationsverss. mit dem Metafilter berichtet. Das in einer besonderen Form ausgeführte Filter besteht aus einer Anzahl von aneinandergereihten Messingringen, die aufeinandergelegt in einer Trommel ein Rohr bilden. Der Filterapparat ist in der Trommel drehbar. Der in die Trommeln eintretende Saft passiert die einzelnen Filterelemente, in deren Zwischenräumen eine Kieselgurschicht als Filtermedium aufgebracht worden ist, u. fließt von innen nach außen ab. Mit dem Metafilter wurden im Durchschnitt ca. 7,5 l pro qm u. Min. filtriert. (Internat. Sugar-Journ. 33. 18—20. Jan. 1931.) BÖTTGER.

O. Reiss, Der Einfluß der Saftzusammensetzung auf das Dunkeln beim Verkochen.

Mittels der Laboratoriums-Abdampfapparatur von STANĚK u. VONDRÁK wurde vom Vf. festgestellt, daß die Verfärbung von Zuckerlsgg. mit ihrer Alkalität bis $pH = 10,4$ zunimmt. Der Einfluß des Invertzuckers, der Asparaginsäure u. von Zuckerfarbstoffen, ein günstiger Einfluß des Natriumsulfits u. der ungünstige des Ferrosulfats auf die Verfärbung des Dünnsaftes beim Verkochen wurden festgestellt. Die experimentelle Durchführung ergab weiter, daß die Verfärbung der abgedampften Zuckerlsgg. mit steigender Konz. zunimmt. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 515—26. 5/6. 1931.) FRIESE.

E. Gasser, *Milchzucker, seine Herstellung und Verwendung*. Im Zusammenhange Egg., Formel u. Hydrolyse der Lactose, Beschreibung der fabrikmäßigen Darst. (Skizze), mit Milchzucker hergestellte diätet. Zubereitungen. Das Herstellungsverf. für Lactose ist in den letzten 30 Jahren prakt. unverändert geblieben. (Internat. Rev. Agricult. Abt. III. Monthly Bull. agricult. Science and Practice 22. 135—45. 1931.) GROSZFIELD.

Rudolf E. Grotkass, *Über die amerikanische Maiszuckerindustrie*. Geschichtliches, Produktions- u. Ausfuhrzahlen der letzten 10 Jahre. Beschreibung der Fabrikation unter Abbildung der Großapparatur. (Chem.-Ztg. 55. 149—50. 171—72. 4/3. 1931. Magdeburg.) GROSZFIELD.

A. Brieghel-Müller, *Zur Definition einer technischen Farbeinheit*. Vf. bringt in Vorschlag, als techn. Farbeinheit für Zuckerlsgg. den „STAMMER-Grad“ beizubehalten. Der Farbton wird als Abweichung vom Saccharanfarbton angegeben, ausgedrückt durch den Quotienten zwischen der STAMMER-Zahl im interessierenden Wellengebiet u. STAMMER-Zahl bei der Normalwelle [blaue Quecksilberlinie ($\sim 435 \mu\mu$)]. Zur Verwirklichung der Normalextinktion ist bei Verwendung von Colorimetern eine anorgan. Farblsg. bekannter Extinktion zu benutzen; der Normalfarbton ist durch eine wss. Lsg. von reinem, im Vakuum gebräuntem Zucker reproduzierbar. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 403—06. 10/4. 1931.) FRIESE.

Alois Dolinek, *Über das objektive Photocolorimeter nach Dr. Šandera*. Es werden die Mängel der bisherigen Methode der Farbbest. mit dem STAMMERSchen Farbmesser angeführt. Aus einer Reihe von Vergleichsbest. mit diesem u. ŠANDERAS Objektivphotocolorimeter ergibt sich, daß der mittlere Ablesungsfehler mit letzterem 3,5—5-mal kleiner ist als mit ersterem. Der Einfluß des Auges fällt beim Photocolorimeter weg, beim STAMMERSchen ist er jedoch recht bedeutend. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 376—78. 27/3. 1931.) FRIESE.

Alois Dolinek Jiří Linhart und **Marie Šmidingerová**, *Vergleichung der üblichen Zuckeranalyse mit der auf der Benutzung einer einzigen Einwaage und des Konduktometers beruhenden Methode nebst Vergleich der zu beiden Verfahren erforderlichen Zeitdauer*. Bei der konduktometr. Aschenbest. mit dem SANDÉRA-Instrument werden 52 g Rohzucker zur Ausgangslsg. verwendet. Vergleichende Unters. mit der gewöhnlichen Aschenbest. ergaben bei 11,32% aller Analysen vollkommene Übereinstimmung, bei 69,8% eine Abweichung von $\pm 0,03\%$, bei 16,98% von $\pm 0,04\%$. Für konduktometr. Aschenbest., Polarisation u. W.-Geh.-Best. kommt man mit einer Einwaage aus. Bei einer Einwaage lassen sich die Serienunters. 5-mal rascher ausführen als die üblichen Zuckeranalysen mit mehreren Einwaagen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 439—40. 24/4. 1931.) FRIESE.

Aristarch B. Frömel, Charkow, *Verfahren zur Zuckergewinnung und für Entzuckerung der Zwischenprodukte mittels chemischer Reagenzien*. Die Abscheidung des Zuckers aus dem Dicksaft erfolgt durch einmalige Krystallisation, während der Ablauf mit Erdalkalioxyden entzuckert wird. Das Saccharat wird zers. u. der erhaltene Zucker dem Dicksaft zugeführt. (Poln. P. 11 348 vom 28/2. 1929, ausg. 20/2. 1930.) SCHÖNF.

Aristarch B. Frömel, Charkow, *Entzuckern von Zuckerlösungen mittels Kalk*, durch Abkühlen bis zum Erstarren. Der Kalk wird in kleinen Portionen den Abläufen der Zuckerklären usw. zugesetzt u. hierauf die Lsg. durch Kühler geleitet; es wird dadurch eine vollständige Abscheidung des Ca-Saccharats erreicht. (Poln. P. 11 349 vom 28/2. 1929, ausg. 20/2. 1930.) SCHÖNFELD.

Franz Cahn, Chicago, *Verfahren zur mengenmäßigen Bestimmung der Reinheit einer technischen Zuckerlösung*, dad. gek., daß die Menge der gesamten gel. Bestandteile durch Messung der Lichtgeschwindigkeit, die Menge der Elektrolyte durch Leitfähigkeitsbest. bestimmt wird u. sich daraus die Menge der Saccharose u. der Grad der Reinheit der Zuckerlsg. ergibt unter Benutzung der Tatsache, daß die Menge der

gel. anorgan. Nichtzuckerbestandteile der Lsg. u. die Menge der gel. anorgan. Nichtzuckerstoffe in einem konstanten Verhältnis stehen. (D. R. P. 524 222 Kl. 421 vom 7/1. 1927, ausg. 5/5. 1931.) GEISZLER.

Holzhydrolyse Akt.-Ges., Deutschland, *Verarbeitung von Holzzucker*. Durch Zusatz von Harnstoff oder (u.) Phthalsäureanhydrid erhält man einen Leim. Durch Zusatz von CaO-Pulver wird ein haltbares Zuckerprod. gewonnen. Ebenso eignet sich der Holzzucker als Zusatzprod. zu Nahrungs- u. Genußmitteln. In der Patentschrift sind einige Beispiele aufgeführt. (F. P. 700 580 vom 5/8. 1930, ausg. 4/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Th. A. Maass, *Gibt es eine Aluminiumfrage?* Die geringe Löslichkeit des Al läßt seine Verwendung für Geräte in der Nahrungsmittelindustrie durchaus zweckmäßig erscheinen. Weitere Eig. wie Sauberkeit, Leichtigkeit, Feuerfestigkeit, Unzerbrechlichkeit, Splitterfreiheit u. Billigkeit sind ebenfalls günstig. Die in Lsg. gehenden Mengen Al sind physiolog. völlig wirkungslos. (Ztschr. Ernährung 1. 193—98. Juni 1931. Berlin.) GROSZFELD.

O. C. Formenti, *Cadmium in Berührung mit Lebensmitteln*. Cadmium ist ein physiol. sehr wirksames Metall, welches in seiner Wrkg. zwischen Zn u. Hg steht. Da es von sauren Nahrungsmitteln schon in relativ kurzer Zeit in merklichen Mengen gel. wird, kann eine Veradmung von Schüsseln u. Eßgeräten nicht empfohlen werden. (Boll. chim. farmac. 70. 313—15. 30/4. 1931. Mailand.) GRIMME.

J. L. St. John und Miles Hatch, *Die Gare von Northwest- und Pacific-northwestmehlen, ihre Kohlensäurebildung und Teigausdehnung*. Die Unters. zeigten, daß bei allen Mehlen obiger Herkunft der CO₂-Verlust nach 120—140 Minuten Teiggärung beginnt. Proteingeh. u. H⁻Konz. zeigten keine Beziehung zum Gärverlauf. Bei Westernmehlen stieg die CO₂-Bldg. mit fortschreitendem Alter an u. teilweise auch das Teigvol. Die Unters. der Teiggärung nach CO₂-Bldg. u. Teigausdehnung scheint nur für das Studium des Einflusses von Zusätzen zum Teig besonderen Wert zu haben. (Cereal Chemistry 8. 207—16. Mai 1931. Tullman, Washington, Div. of Chem., Agricult. Experiment Stat.) HAEVECKER.

Isabel T. Noble und Evelyn G. Halliday, *Quantitative Messung der in muffin batters hineingebrachten und wieder abgegebenen Kohlensäure*. Unters. an „muffin batters“, (amerikan. dünne Kuchen) ergaben: Backpulver mit Mehl, Fett u. W. verarbeitet, gibt weniger CO₂ ab, als wenn es zuerst mit W. allein verarbeitet wird. Die Unterschiede sind besonders groß, bis zu 25%, bei Tartratpulvern, weniger ausgesprochen bei Na-Al-Sulfat-Phosphatpulvern. Die CO₂-Produktion ist bei Anwendung des gleichen Vol. Milch statt W. niedriger. Der Verlust an CO₂ betrug bei beiden Verarbeitungen 1/2—2/3 der ursprünglichen CO₂-Menge. (Cereal Chemistry 8. 165—67. März 1931. Departm. of Home Economics, The Univ. of Chicago.) HAEVECKER.

Raymond Hertwig, *Mild geröstete Weizenkeime — ein mögliches Handelsprodukt*. Weizenkeime von der durchschnittlichen Zus.: 4,5% Asche, 30% Protein, 10% Fett, 3,8 cal/g Nährwert u. hoher Geh. an Vitamin B, G, E können mild geröstet vorteilhaft als Zusätze zu anderen Nahrungsmitteln verwandt werden. (Cereal Chemistry 8. 226 bis 228. Mai 1931. Chicago, Committee on Foods, Amer. Med. Assoc.) HAEV.

Raymond Hertwig, *Ein mild geröstete Weizenkeime enthaltendes selbstbackendes Mehl als mögliches Handelsprodukt*. Hinsichtlich Backfähigkeit u. Haltbarkeit eines Weizenkeime enthaltenden selbstbackenden Mehles ermittelte Vf. folgende optimale Zus.: 850 g Auszugsmehl, 125—150 g geröstete Weizenkeime, 15 g Backsoda, 16,82 g saures Natriumphosphat, 8,13 g saures Calciumphosphat, 16—18 g Salz, 15 g Rohrzucker. (Cereal Chemistry 8. 229—31. Mai 1931. Secretary, Committee on Foods, American Medical Association.) HAEVECKER.

—, *Untersuchungen über die Zubereitung der kandierten Früchte*. Allgemeine Ausführungen über Kandierung von Früchten, die Entglasung derselben verursacht durch Krystallisation von Glucose aus Invertzucker. (Rev. Chim. ind. 40. 13—16. Jan. 1931.) GROSZFELD.

F. Halla und E. Mehl, *Über oberflächliche Veränderung von Zuckerwaren durch Rekrystallisation*. An mkr. Bildern wird gezeigt, daß bei unsachgemäßer Aufbewahrung von Zuckerwaren eine Rekrystallisation der M. von innen heraus stattfindet, wodurch das Aussehen sehr leidet. (Mitt. Staatl. techn. Versuchsamt 19. 78—80. 1930.) GRIMME.

A. Schneck *Eiskrem*. Kurze Besprechung der Zus. u. Herst. von Eiskrem u. der Fehler desselben. Leitsätze der deutschen Nahrungsmittelchemiker für Speiseeis. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 60. 165—67. Mai 1931. Halle a. S., Univ.) GROSZFELD.

Eric L. E. Humphriss, *Wissenschaftliche Überwachung der Eiskremherstellung*. Kurze Darst. der in Frage kommenden Verff. wie chem. u. bakteriolog. Kontrolle, Meßvorr. für D. u. Overrun. usw. (Food Manufacture 6. 170—72. Juni 1931.) Gd.

Walter V. Price, *Der Einfluß von gezuckertem, gefrorenem Rahm auf die Entwicklung der Schwellung in Eiskrem*. (Journ. Dairy Science 14. 221—28. Mai 1931. Univ. of Wisconsin.) GROSZFELD.

Robert S. Breed, *Beurteilung der Beschaffenheit von Milch und Rahm durch die mikroskopische Bakterienzählung für den Milchverteiler und den Hersteller von Eiskrem*. Mikroskopie der Milchsekretion, der rohen Marktmilch u. der pasteurisierten Milch. (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 1930. 185—202. Okt. Geneva, New York, Agric. Experim. Station.) GROSZFELD.

C. Sidney Leete, *Einige bakteriologische und Temperaturuntersuchungen in Milchanlagen*. Bericht über prakt. Erfahrungen bei der Kontrolle von Pasteurisierungsanlagen. (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 1930. 129—35. Okt. Albany, N. Y. State Dep. of Health.) GROSZFELD.

Rühmekorf, *Über die Bedeutung des Gesamtkeimgehaltes und des Colititers in der Milch. Der Coligehalt von Leipziger Milchsorten*. Nach den Ergebnissen an 1146 Handelsmilchproben erscheinen folgende Grenzzahlen nach gewisser Übergangszeit erreichbar: In 1 ccm Vorzugsmilch höchstens 10, in pasteurisierter gewöhnlicher Marktmilch 100, in pasteurisierter Markenmilch 10 Colikolonien. Die Gasldg. in Trypaflavinlactosebouillon, Trypaflavinkonz. 1:100 000, ist zur Beurteilung der Milch mit heranzuziehen. Weitere Angaben über die Untersuchungstechnik. (Milchwirtschaftl. Forsch. 11. 600 bis 614. 24/4. 1931. Leipzig, Milchhygien. Unters.-Anst. d. Stadt.) GROSZFELD.

Edmund K. Kline, *Die Colon-Gruppe der Bakterien in Milch*. Da die Endo-Plattenzahl in Rohmilch im allgemeinen die Ggw. von Gliedern der Colon-Aerogenesgruppe bedeutet, die sich in Kuhkot, Heu u. Getreide vorfinden u. in Beziehung nicht zur Gesamtkeimzahl, wohl aber zum Reinlichkeitsgrade stehen, bildet diese Kennzahl ein wertvolleres u. wichtigeres Maß für die Güte der Milch als die allgemeine Keimzahl. (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 1930. 68—85. Okt. Olean, N. Y. Cattaraugus Co., Dep. of Health.) GROSZFELD.

Harry A. Harding und **Archibald R. Ward**, *Beobachtungen über Wirkungen thermophiler Bakterien in pasteurisierter Milch*. Gefunden wurde, daß die thermophilen Bakterien die Reduktionszeit von Methylenblau um so mehr verkürzen, je länger die Pasteurisationsdauer ausgedehnt wurde. Die Acidität stieg bei 115 Min. langem Halten auf 145° F von 0,17 auf 0,26, wobei die Reduktionszeit auf 5 Min. abnahm. Die Zunahme des Säuregrades äußert sich schließlich auch im Geschmack. (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 1930. 135—43. Okt. Detroit, Mich., The Mathews Comp.) GROSZFELD.

Karl J. Demeter und **Hans Ordolff**, *Beiträge zur mikrobiologischen Bestimmung der Käseeräuglichkeit von Milch*. Die Keimgeh.-Best. liefert kein sicheres Urteil, eher die Coli-Aerogeneszahl. Menge der Indol- oder Gasbildner, bezogen auf 100 000 Gesamtkeime, höchstens etwa 10; die Gasbildner sind als die größten Schädlinge am wichtigsten. Die Labgärprobe erwies sich wieder der Milchgärprobe überlegen, letztere ist aber zur Erkennung des Fadenziehens (Bact. aerogenes) geeignet. In der Weichkäseerei gibt die Labgär-Reduktaseprobe genügenden Aufschluß, muß aber in der Hartkäseerei durch Prüfung auf Ggw. anaerober Sporenbildner ergänzt werden, wozu sich die Prüfung auf Sporogenes nach WEINZIRL bei 5-tägiger Bebrütungsdauer eignet. Die Milchgär- u. Labgärprobe bei 32°, der Weichkäseerei entsprechend, zeigte das Vork. von Blähungserregern der Coli-Aerogenesgruppe nur unvollständig an. (Milchwirtschaftl. Forsch. 12. 1—58. 29/5. 1931. Weihenstephan, Süddeutsche Vers.- u. Forschungsanst.) GROSZFELD.

H. L. Wilson und **C. S. Trimble**, *Herstellung eines schwach sauren Lab-Kochkäses*. Ausführliche Beschreibung der prakt. Herst. des Käses (cottage cheese). (Milk Plant Monthly 20. Nr. 5. 27—32. Mai 1931.) GROSZFELD.

Karl Vas, *Eiweißabbau und die Schmelzbarkeit des Emmentaler Käses*. Ein Emmentaler mit etwa 20% l. N (in % des Gesamt-N) schmilzt im allgemeinen besser als mit 30% oder mehr l. N, bei dem häufiger Fettaustritt erfolgt. Daß andererseits das zugesetzte Schmelzmittel (Na-Citrat) u. Erwärmen den Schmelzvorgang unter Löslich-

machung von weiteren N-Verbb. sehr begünstigen, ist dadurch zu erklären, daß es hier kolloide weniger stark abgebaute Prodd. sind, die infolge starker Viscosität das Fett aufnehmen u. einschließen. Die Art der Darst. des l. N ist auf dessen Menge von Einfluß. Am meisten enthielt die sedimentierte Lsg., weniger das Watte-, noch weniger das Papierfiltrat, was auf den sehr verschiedenen kolloiden Bau hinweist. Die leichte Löslichkeit des Schmelzkäses u. das milchartige Aussehen eines wss. Auszuges daraus lassen auf loseren Bau als beim rohen Hartkäse u. damit auf leichtere Verdaulichkeit schließen. Die Käse nach Emmentaler Art enthielten 25,65—29,97%, die daraus bereiteten Schmelzkäse 20,50—24,60% Eiweiß, berechnet als Casein. (Milchwirtschaftl. Forsch. 12. 183—98. 29/5. 1931. Magyaróvár, Kgl. Ung. Milchwirtschaftl. Forschungsanst.)

GROSZFEELD.

Schaede, Über bakteriologische Speiseeisuntersuchungen. Unters. von Speiseeis von Straßenhändlern u. aus Eisdielen. Die Keimzahl war außerordentlich hoch. (Med. Welt 5. 768—69. 30/5. 1931. Magdeburg, Staatl. Medizinal-Untersuchungsamt.)

FRANK.

H. G. Harding, Zeit- und Temperaturprobe auf Haltbarkeitseigenschaft der Milch. Die zum Sauerwerden der Milch bei 68° F erforderliche Zeit gibt einfach u. ziemlich genau ein Maß für die Haltbarkeit. Die Probe zeigt bei Rohmilch eine allgemeine Beziehung zur Plattenzahl, jedoch bei pasteurisierter Milch im allgemeinen nicht. (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 1930. 282—87. Okt. Akron, Ohio, Akron Pure Milk Comp.)

GROSZFEELD.

S. H. Meihuizen, Wasserbestimmung in Käse. Zusatz von A. bei der W.-Best. in Käse gibt infolge kolloider Bindung des A. ungenaue Ergebnisse. Unmöglich ist es, Käse bei 107° (Isobutylalkohol als Kochfl.) bis zur Gewichtskonstanz (vgl. C. 1929. II. 1985) zu trocknen. Nahezu richtige Werte erhält man durch rasches Trocknen bei höheren Temp., z. B. 135° (Xylol als Kochfl.), wobei man 0,2% für eingetretene Zers. abzieht. (Chem. Weekbl. 28. 288—90. 9/5. 1931. Veendam.)

GROSZFEELD.

Magda Carlsson, Hamburg, Gewinnung von organischen Nährmitteln mit hohem Eiweißgehalt aus Fischen u. anderem Fleisch. Das Ausgangsmaterial wird fein zerkleinert u. mit Kulturen von *Cryptococcus fermentum*, *Torula fermentum* oder *Hornisium fermentum* in einem W.-Bade 2—4 Stdn. bei Temp. unterhalb 30° vergoren. Darauf wird das Material gewaschen, die anhaftende Fl. abgepreßt u. das Prod. bei etwa 20° betrocknet. (E. P. 346 765 vom 16/10. 1929, ausg. 14/5. 1931.) M. F. Mü.

Soc. Française des Produits Alimentaires Azotés, Paris, Autolyse von Hefen des Alkohols, dad. gek., daß man dieselbe in Ggw. von A. als Antiseptikum — vorteilhaft 5—10% — vornimmt. (D. R. P. 519 588 Kl. 53i vom 21/11. 1924, ausg. 2/3. 1931. F. Prior. 20/11. 1923.)

SCHÜTZ.

Soc. Française des Produits Alimentaires Azotés, Paris, Gewinnung stickstoffhaltiger Produkte der Autolyse oder Heterolyse, dad. gek., daß Gemische von CHCl_3 mit größerer D. u. Alkoholen, z. B. Butylalkohol, Amylalkohol, mit geringerer D. gegenüber der zu behandelnden M. verwendet werden. (D. R. P. 518 263 Kl. 53i vom 14/1. 1925, ausg. 13/2. 1931; F. Prior. 25/6. 1924.)

SCHÜTZ.

Standard Brands Inc., Delaware, übert. von: **Charles N. Frey**, New York, Hydrolyse von Eiweiß. Preßhefe wird für sich oder im Gemisch mit Mehl durch Erhitzen mit 1,5—5%ig. H_2SO_4 oder HCl unter 20 Pfund Druck während 4—5 Stdn. hydrolysiert, die Lsg. hierauf filtriert, mit Na_2CO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abgestumpft u. mit NH_4OH neutralisiert. — Das Prod. kann bei der Brotherst. verwendet werden. — Hierzu vgl. auch A. P. 1 755 864; C. 1930. II. 160. (A. P. 1 794 370 vom 26/9. 1928, ausg. 3/3. 1931.)

ALTPETER.

Standard Brands Inc., Dover, Delaware, übert. von: **Arthur D. Blank**, San Francisco, **Henry A. Kohman**, Pittsburgh, und **Alfred Schultz**, New York, Herstellung von Hefebackwaren. Zu den üblichen Teigbereitungsmitteln wird zwecks Abkürzung der Gärungszeit ein saurer Bestandteil, z. B. H_3PO_4 , CaHPO_4 , K_2HPO_4 oder ein anderes saures Salz zugesetzt, außerdem werden zugegeben NH_4 -Salze, wie NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, die nicht nur als N-Substanz, sondern auch als säurebildende Substanz wirksam sind, u. schließlich oxydierende Salze als Teigreifungsmittel, wie KBrO_3 , KJO_3 u. enzymat. Stoffe, z. B. Papain, Pepsin, Takadiastase oder ein diastat. wirksamer Malzextrakt. Diese Stoffe werden zweckmäßig mit Mehl zu einem fertigen Gemisch verrührt u. dann dem Teig zugesetzt. Ein solches Gemisch besteht z. B.

aus 448 Teilen Mehl, 400 Teilen CaHPO_4 , 144 Teilen NH_4Cl , 4 Teilen KBrO_3 u. 4 Teilen Papain. (A. P. 1 803 588 vom 22/10. 1928, ausg. 5/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Elise Rosenbaum, Bern, *Verfahren zur Herstellung von nährsalzreichen Teigwaren*, dad. gek., daß Kleie so lange mit einer Fl. in Berührung gelassen wird, bis Gärung eingetreten ist, darauf die Fl. von den ausgelaugten Kleinrückständen getrennt, u. unter Zugabe von Milch u. Malzextrakt zu Teigwaren verarbeitet wird. (Schwz. P. 132 017 vom 7/11. 1927, ausg. 1/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

F. Gruzi und **A. Szabó**, Budapest, *Mittel zur Steigerung der Backfähigkeit von Mehl*, dad. gek., daß man dem Mehl oder dem Sauerteig anorgan. oder organ. Peroxydverb. u. irgendein Enzym (Diastase) zumischt. Als anorgan. oder organ. Peroxydverb. verwendet man anorgan. oder organ. Peroxyde mit einem organ. Stabilisierungsmittel. Z. B. werden 3 g Asparagin in 10 ccm H_2O_2 -Lsg. eingetragen. In der Kälte scheidet sich nach kurzer Zeit ein kristallisierter Körper aus. Dieser wird mit 3 g Malzdiastase gemischt u. 0,1—0,5 g dieser Mischung genügen, um die Backfähigkeit von 1 kg Mehl bedeutend zu steigern. (Ung. P. 102 064 vom 18/1. 1930, ausg. 2/3. 1931.) G. KÖNIG.

Tritikum A.-G., Basel, Rechtsnachfolger von **J. Dapper**, Düsseldorf, *Erhöhen der Backfähigkeit von Mehl*, dad. gek., daß man dem Mehl oder Backteig außer den bekannten Zusätzen von *Persulfaten* u. *Bromaten* noch *säureabstumpfende Mittel*, wie MgCO_3 , zumischt. (Vgl. F. P. 683449; C. 1930. II: 1795.) (Ung. P. 102 074 vom 4/6. 1930, ausg. 2/3. 1931. D. Prior. 7/6. 1929.) G. KÖNIG.

N. V. Maatschappij tot Exploitatie van Veredelingsprocedures, Holland, *Herstellung von stickstoffhaltigen Verbindungen aus Stoffen pflanzlichen Ursprungs*, insbesondere aus Braunkohle oder anderen bituminösen Stoffen durch Erhitzen mit einer konz. wss. NH_3 -Lsg. auf ca. 340° bei etwa 150 at Druck etwa 10 Min. lang. Das Endprod. enthält etwa 10% N_2 . Aus Cellulose wird ein Endprod. mit 14% N_2 erhalten. Die Prodd. dienen als *Futter- oder Düngemittel*. (E. P. 342 758 vom 5/11. 1929, ausg. 5/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

Charles H. Donaldson, Buffalo, N. Y., übert. von: **Charles R. Mabee**, Vittoria, Ontario, *Herstellung von Viehfutter* aus Heu, Stroh, Klee, Maisstengeln oder dgl. durch Gärung unter Zusatz von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl u. S. (A. P. 1 807 043 vom 11/6. 1926, ausg. 26/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Charles H. Donaldson, übert. von: **Charles R. Mabee**, Buffalo, N. Y., *Herstellung von Viehfutter* aus Heu, Stroh, Klee, Maisstroh oder dgl. durch Gärung nach Zugabe von Gärungsförderern, wie gemahlene Hülsenfrüchte oder gemahlenes Getreide, u. Mineralsalzen, wie NaCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 . Als Geschmacksmittel werden zugegeben Benzaldehyd, Milchsäure, NaCl u. andere Prodd. pflanzlichen Ursprungs, wie Malz, Hefemalz u. a. (A. P. 1 807 067 vom 20/6. 1925, ausg. 26/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Charles Henry Robbins, New-Seeland, *Futter- und Düngemittel*. Das Prod. besteht aus frischem oder unverändertem *Blut*, das bei einer Temp. von nicht über 200°F u. nicht unter 75°F getrocknet ist. (Aust. P. 21 536/1929 vom 31/7. 1929, ausg. 12/8. 1930.) SCHÜTZ.

Hans Butenschön, Die Herstellung von Schmelzkäse (Emmentaler, Tilsiter, Holländer, Weichkäse usw. ohne Rinde) mit genauen Fabrikations-Methoden, Rezepten u. Anweisgn. . . Hildesheim: Molkerei-Zeitung 1931. (31 S.) 8°. nn. M. 2.—

Wilhelm Fleischmann, Psychrometer-Tafeln zur Berechnung des relativen Feuchtigkeitsgehalts der Luft in Käsekellern. 5. Aufl. Berlin: Parey 1931. (25 S.) kl. 8°. M. 1.20.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Sergius Iwanow, *Die Faktoren der Ölbildungsprozesse in den Pflanzen*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vf. über den Ölbildungsprozeß u. seine Beeinflussung durch das Klima. (Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 115. 60—66. 1929. Moskau. Sep.) SCHÖNFELD.

G. S. Meloy, *Bedeutung der Kohlenhydrate bei der Bewertung der Baumwollsaat in der Ölmühle*. Die Beziehung zwischen dem Öl-, Ammoniak- und Kerngehalt der ganzen Baumwollsamensamen zum Kohlenhydratgehalt der Kerne. Der Ölgeh. der Baumwollsamensamen beträgt 28—40%, der Proteingeh. unter 30 bis über 52%, zusammen also unter 70 bis über 80%. Der hauptsächlich aus Kohlenhydraten bestehende Rest macht 20—30% aus. Die Kerne machen 40—56% der Samen aus. In einer Reihe

von Tabellen ist der Geh. der Baumwollsamens verschiedenen Kerngeh. an Öl u. NH₃ (Protein) zusammengestellt u. in Beziehung gebracht zum Öl- + Proteingeh. der Kerne. Einen mittleren Geh. von 19% Öl u. 3,50% NH₃ zeigen Samen, deren Kerngewicht 50% beträgt, was 38% Öl u. 36% Protein im Kern entspricht. Aus den Tabellen folgt, daß bei konstantem Ölgeh. der ganzen Saat eine Zunahme des NH₃-Geh. der Saat einer Zunahme der Substanzen, die weder Fett noch Protein sind, entspricht; ferner, daß eine Zunahme von Öl u. NH₃ in der ganzen Saat mit einer Zunahme des Kerngeh. parallelgeht. Die großen Unterschiede im Kohlenhydratgeh. der Baumwollsaat haben einen großen Einfluß auf die Farbe u. den Raffinationsverlust des Cottonöles. (Oil Fat Ind. 8. 187—89. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

M. Blaschke, *Erhöhung der Viscosität von Ölen unter dem Einfluß der stillen Entladung*. Kurze Schilderung des Voltolverf. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 357. 1930.) SCHÖNFELD.

Hans Heller und **P. Ehrlich**, *Über Alligatoren-(Jacaré-)Fett*. Alligatorenfett ist ein rötliches, unangenehm riechendes Öl, das bei Zimmertemp. größere Mengen fester Ausscheidungen enthält. D.¹⁵ 0,9204, VZ. 197,5, JZ. (HÜBL) 96,6, Unverseifbares 1,0%; freie Fettsäuren 1,06%. Fettsäuren, Titer 31,8°. Das Öl ist nicht trocknend, leicht zu bleichen u. läßt sich mit W.-Dampf desodorisieren. Härtung ergibt ein an Erdnußhartfett erinnerndes Prod. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 190—91. 25/5. 1931. Magdeburg, Lab. Pitsch.) SCHÖNFELD.

J. Pritzker und **Rob. Jungkunz**, *Über Hundefett*. Durchschnittskonstanten von 7 Hundefettproben: D.¹⁵ 0,9160—0,9190; Refraktion bei 40° 49,1—50,4; SZ. 0,9—2,9; VZ. 193,6—195,4; JZ. (HANUS) 58,7—67,9; RM-Zahl 0,6; Polenskezahl 0,8; enthält keine Arachinsäure; Unverseifbares 0,1—0,28%; Geruch schweinefettähnlich; F.-Differenz nach BÖMER, 67—69; Farbkr. nach BELLIER, negativ, HNO₃-Rk.: Fettschicht meist bräunlich, Säureschicht farblos. Die Kennzahlen stimmen im großen ganzen mit denjenigen des Schweinefettes überein. (Pharmac. Acta Helv. 6. 55—61. 28/3. 1931.) SCHÖNFELD.

W. H. Gibson, *Flachswachs als technisches Material*. Es wird an die weitgehende Übereinstimmung zwischen den Konstanten von Flachswachs u. Bienenwachs erinnert u. die Möglichkeit der industriellen Gewinnung des Flachswachses erwogen. (Chem. Trade Journ. 88. 224. 6/3. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Lanettewachs, ein neuer Grundstoff für kosmetische Präparate und seine Verwendung als Emulgierungsmittel in anderen Industriezweigen*. Das von der DEUTSCHEN HYDRIERWERKE A.-G. hergestellte Lanettewachs ist ein durch Fetthydrierung hergestelltes Gemisch von *Palmitin-* u. *Stearinalkohol* mit einem neutralen Emulgator. Das Prod. ist zur Herst. von Kreams u. Parfümkompositionen besser geeignet als Stearin. (Seifensieder-Ztg. 58. 299—300. 30/4. 1931.) SCHÖNFELD.

Egon Jellinek, *Seife mit Obstgeruch*. Als Basis für Toiletteseifen mit Obstgeruch dienen Aldehyde der C₁₄-, C₁₆-, C₁₈- u. C₂₀-Reihe. (Seifen-Fachblatt 3. 85—86. 15/4. 1931.) SCHÖNFELD.

G. T. Halberstadt, *Textilseife*. Allgemeine Bemerkungen über die Textilseifen (Amer. Dyestuff Reporter 20. 109—11. 16/2. 1931.) FRIEDEMANN.

H. W. Scheffers, *Sind Seifen in der Textilindustrie erledigt?* Anwendung von Seife in der Textilindustrie u. ihre Verdrängung durch sulfonierte Öle u. neuerdings durch sulfonierte Alkohole der höheren Fettsäuren. (Öliën Vetten Oliezaden 15. 1030—31. 9/5. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Verseifungszahl von Ölen, Fetten und Wachsen*. Tabellarische Zusammenstellung der mittleren VZZ. einer größeren Anzahl von Fetten u. Wachsen. (Oil Colour Trades Journ. 79. 1687. 5/6. 1931.) SCHÖNFELD.

I. G. Megalooikononon, *Beobachtungen bei der Reaktion nach Bellier*. Vf. fand, daß oftmals auch ganz reine Olivenöle eine schwach-positive Bellierkr. gaben. Ein 1-std. Erhitzen dieser Öle auf 100° schwächt diese Rk. merklich ab. Gibt man 3% Kieselerde zu u. erhitzt auf 80°, dann war die Rk. bei den meisten reinen Olivenölen negativ, bei verfälschten jedoch positiv. Behandelt man mit Kieselerde u. d. Tierkohle bei 80°, dann zeigte sich bei reinen Ölen keine Rk., bei verfälschten stets positiver Ausfall. Vergleich man reines u. mit 10% Sojabohnenöl verfälschtes Olivenöl hinsichtlich der Bellierkr., so ergab sich, daß bei reinem Öl die obere Schicht hellgelb u. nach 5 Min. orangefarbig wurde, während das verfälschte wesentlich tiefere (jod-rötliche u. dunklere) Verfärbung gab. Die Bellierkr. tritt fast immer schwach positiv ein bei Olivenölen, die durch Extraktion der Frucht erhalten wurden, nach Behandlung

mit Kieselerde und Tierkohle bei 80° wird die Rk. negativ. (Praktika 4. 117—19. 1929.) FRIESE.

Jiří Vykoukal, *Neue Ausführung des Ätherapparates zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Ölen*. Das Vorkühlen des Ä. geschieht durch Vorschalten einer Kühlvorr. (Chemický Obzor 6. 87. 30/4. 1931.) MAUTNER.

T. Rudenko, U. S. S. R., *Vorrichtung zum Anwärmen von Ölsaaten*. Die Vorr. besteht aus einem liegenden zylindr. Gefäß mit Dampfmantel, das mit einer Rührwelle versehen ist. Auf der Welle sind kreuzartige verstellbare Rührarme angeordnet. Die Vorr. ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (Russ. P. 15 001 vom 16/4. 1928, ausg. 31/3. 1930.) RICHTER.

I. F. Gruntschuk, U. S. S. R., *Verfahren zum Reinigen von Sesamsamen*, insbesondere zwecks Entfernung von Eiweißstoffen. Die Samen werden zunächst mit 1%ig. Alkalilsg. behandelt u. darauf der von den Schalen getrennte Kern nacheinander mit einer Chlorkalk- u. H₂O₂-Lsg. (Russ. P. 16 800 vom 2/11. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S. (Erfinder: **Theodor Hellthaler**, Granschütz, Kr. Weißenfels, und **Erich Peter**, Webau, Kr. Weißenfels), *Gewinnung von Oxydationsprodukten aus Kohlenwasserstoffen*, insbesondere *Paraffin*, u. *Wachsen*, insbesondere gebleichtem *Montanwachs*, oder ähnlichen Stoffen durch Behandlung dieser bei erhöhter Temp. mit O₂ oder O₂-haltigen Gasen in Ggw. von Salzen, 1. dad. gek., daß die oxydierende Behandlung in Ggw. von feinverteilten neutralen oder sauren Alkalioxalaten oder Alkalihalogeniden erfolgt, wobei letztere höchstens in solchen Mengen zugesetzt werden, daß sie mit den fl. oder verflüssigten KW-stoffen bzw. Wachsen noch kein trockenes oder pulverartiges Gemisch ergeben, u. im wesentlichen nicht als Träger für das zu oxydierende Material dienen. — 2. dad. gek., daß das Verf. auf bereits nach bekannten Verff. oxydierte Stoffe obiger Art zu deren Wiederaufhellung angewandt wird. — Z. B. wird in Ggw. von 3% Na-Oxalat durch 700 g Paraffin vom F. 52° bei einer Temp. von 170—180° 6 Stdn. lang Luft geblasen. Das Rk.-Prod. ist hellgelb, F. 40°, SZ. 84, EZ. 123, VZ. 1930, JZ. 1,60. In ähnlicher Weise werden aus raffiniertem Montanwachs u. Weichwachs in Farbe u. Eigg. dem Bienenwachs ähnliche Prodd. erhalten. (D. R. P. 523 518 Kl. 12o vom 8/2. 1928, ausg. 30/4. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von neuen Wachsen*. *Natürliche* oder *künstliche Wachse* sowie ihre Umwandlungsprodd. werden mit Alkylenoxyden oder ähnlichen Verb. in Ggw. oder Abwesenheit indifferenten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit KW-stoffen, wie Paraffin, Ozokerit, Ceresin, die an der Rk. selbst nicht teilnehmen, oder mit organ. Säuren oder Säureanhydriden, wie Ölsäure, Phthalsäureanhydrid, Harzsäuren, Naphthensäuren, umgesetzt. Die so hergestellten Wachse, die wahrscheinlich Oxalkylester darstellen, weisen eine gute Knetbarkeit, Elastizität u. ein vorzügliches Ölbindungsvermögen auf. Sie lassen sich durch alkal. Mittel, wie Seifen, leicht emulgieren. Nach dem Verf. können Prodd. erzeugt werden, die *Bienen-* wie *Japanwachs* sehr ähneln u. bei der Verseifung vollkommen klare wss. Wachslsgg. ergeben. Z. B. werden 300 Gewichtsteile oxydiertes *Montanwachs* u. 60 Gewichtsteile Naphthensäure mit 100 Gewichtsteilen Äthylenoxyd im geschlossenen Gefäß 8 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Es wird ein Wachs mit folgenden Kennzahlen erhalten: F. 68°, SZ. 40, EZ. 125. Das Wachs läßt sich durch kombinierte Behandlung mit K₂CO₃ u. Marseiller Seife in eine 5%ig., fast klare Lsg. bringen. Aus *Schellackwachs* u. Äthylenoxyd entsteht ein Wachs mit den Kennzahlen: F. 72°, SZ. 0, EZ. 50. (E. P. 346 438 vom 10/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.) R. HERBST.

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

Chas. E. Mullin, *Europäische Arbeitsweisen bei dem Reinigen und Carbonisieren von Wolle*. Abweichungen von den in Amerika üblichen Methoden. (Textile World 79. 2384—86. 30/5. 1931.) FRIEDEMANN.

John Appleyard, *Strenges Festhalten an der Regel ist wesentlich beim Mercerisieren von Baumwollstoffen*. Regeln für Vorbehandlung der Ware vor dem Mercerisieren; Laugenstärke, Temp. u. Streckung. (Textile World 79. 1652. 11/4. 1931.) FRIEDEM.

Karl Bauer und Herbert Brandenburger, *Zur Kenntnis der Netzmittel in der Mercerisation*. Verss. über die Wirksamkeit von *Inferol M* u. *Mercol* sind beschrieben. (Melliand Textilber. 12. 335—37. Mai 1931.) SÜVERN.

Anton Volz, *Rationelle Entschlichtung leinölgeschlichteter Kunstseiden*. Nach krit. Besprechung früherer Vorschläge empfiehlt Vf. auf Grund eigener Verss. das Vorquellen mit Na_2CO_3 -Lsg. u. das Behandeln mit dem in W. ll., CaO-beständigen Fettalkoholsulfonat *Lanaclarin LM*. Als Probe auf die Entschlichtung wird das Anfärben mit fettlöslichen Farbstoffen vorgeschlagen. (Kunstseide 13. 230—32. Juni 1931.) SÜ.

Günter Rordorf, *Ist der Entschlichtungsprozeß überflüssig?* Vf. betont, daß eine sachgemäße Entschlichtung für Griff u. Färbefähigkeit auch grober Waren unerlässlich sei u. empfiehlt das Entschlichtungsmittel *Degomma D L* der Firma RÖHM UND HAAS, Darmstadt. Bei stärkehaltigen Schlichten kann sehr einfach an der Maschine mit Jod auf völlige Entschlichtung geprüft werden. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 230. 22/4. 1931.) FRIEDEMANN.

Hermann Stadlinger, *Leim und Gelatine mit besonderer Berücksichtigung ihrer Behandlung für die Kunstseide verarbeitende Industrie*. (Vgl. auch C. 1931. I. 2698.) Die Unterschiede zwischen Leim u. Gelatine, besonders im Glutinh., u. die an die Beschaffenheit der beiden Prodd. zu stellenden Anforderungen sind dargelegt. Die Verwendung in der Färberei, Schlichterei u. Appretur der Kunstseide ist beschrieben. (Kunstseide 13. 145—47. 193—95. Mai 1931.) SÜVERN.

Hermann Stadlinger, *Blutalbumin, mit besonderer Berücksichtigung seiner Bedeutung für Technik und Gewerbe*. II. Teil. (I. vgl. C. 1931. I. 3314.) In der Lederindustrie dient Blutalbumin zur Herst. von „Glanzstoß“-Appretur, zum Grundieren von Leder vor dem Färben u. Bürsten sowie zur Darst. von wasserl. Finishen. In der Papierindustrie werden Blutalbumin-Farbstofflsgg. zur Herst. glänzender, wasserechter Buntpapiere benutzt. In der Textilindustrie wird Albumin zum Zeugdruck u. für Appreturen verwendet. (Farben-Chemiker 2. 172—74. April 1931.) SCHEIFFLE.

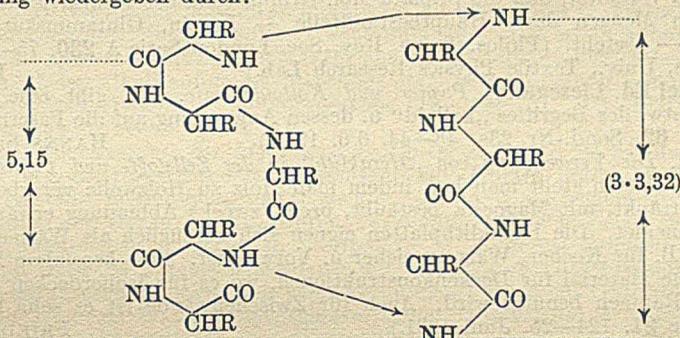
Amos K. Hobby, *Die Wollsubstanz, ihre chemische Natur und ihre Reaktionsfähigkeit mit Säuren*. Die Grundsubstanz der Wolle ist *Keratin*, das C, O, H, N, S u. etwas mineral. Substanz enthält; mit dem Keratin sind gewöhnlich rund 18% W. lose verbunden. Das Keratin scheint eine Kettenstruktur von folgender Art zu haben: $\text{H}_2\text{N}-(\text{R})-\text{CO}-\text{HN}-(\text{R})-\text{CO}-\text{HN}-(\text{R})-\text{CO}-\text{HN}-(\text{R})-\text{CO}_2\text{H}$. Beim Kochen mit starken Säuren oder Alkalien zerfällt es in einfache Aminosäuren des Typs $\text{H}_2\text{N}-(\text{R})-\text{CO}_2\text{H}$, wobei (R) N- oder O-haltige KW-stoffgruppen bedeuten kann. Die Rk. Wollensäure ist exotherm. In wss. Bädern besteht ein reversibles Gleichgewicht zwischen der Säure im W. u. der in der Wolle. In niedrigen Säurekonz. bindet die Wolle für Schwefelsäure das 200-fache, für Salz- u. Essigsäure nur das 50-fache von der Badkonz. Für Weinsäure ist das Verhältnis W.-Wolle noch ungünstiger. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 291—92. 11/5. 1931.) FRIEDEMANN.

W. Ramsden, *Denaturierung von Wolle durch Harnstoff*. Die Angabe des Vfs., daß Harnstofflsg. aus Wolle ein Sulfid extrahiert, war irrig. Die in den Extrakten erhaltene Thiolrk. beruhte auf einer bisher unbekanntem Rk. zwischen Harnstoff u. einem Umwandlungsprod. des *Nitroprussidnatriums*. Mit genügend „gereiften“ Nitroprussidlsgg. tritt diese Rk. mit Harnstoff in wenigen Minuten ein, erreicht aber event. erst nach langer Zeit ihr Maximum; bei „unreifen“ Lsgg. erfordert der Beginn bis zu 2 Stdn., oder die Rk. kann auch ganz ausbleiben. Die Rk. tritt nur ein, wenn das Gemisch mäßig alkal. u. frei von NH_3 ist, nimmt mit der Konz. der Harnstofflsg. zu u. kann von der eigentlichen Thiolrk. durch das Verblässen der Farbe in Gelb bei Zusatz von NH_3 unterschieden werden. Die Reifungsdauer der Nitroprussidlsg. hängt sehr von der Glassorte ab; keine sichtbare Veränderung bei der Reife außer einer schwachen Gelbfärbung. Beschleunigung der Reifung durch 1% NaHCO_3 ; eine solche Lsg. verändert sich jedoch bei Sättigung mit Harnstoff bald derart, daß sie beim Ansäuern mit FeCl_3 -haltiger HCl blau oder grün wird. Vergleich der Stärke der ARNOLD-Rk. bei Wollproben, die mit Harnstofflsgg. verschiedener Alkalität behandelt worden waren u. bei denen die Pseudothiolrk. dadurch ausgeschlossen wurde, daß die ARNOLD-Rk. erst angewandt wurde, nachdem die Wolle 24 Stdn. mit viel W. gewaschen, 10 Min. in 1%ig. KCN-Lsg. reduziert worden war, worauf etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. dann frisch bereitete Nitroprussidlsg. zugesetzt wurde, ergab, daß in 10 Min. durch Harnstofflsg. mit 1% KCN oder 1/2% Na_2CO_3 mehr Sulfid demaskiert wird als in 24 Stdn. durch 1%ig. KCN-Lsg., in 10 Min. durch 1/2%ig. Na_2CO_3 -Lsg. oder in 24 Stdn. durch ungefähr neutrale Harnstofflsg. Ob letztere etwas oder gar kein Sulfid demaskiert, ließ

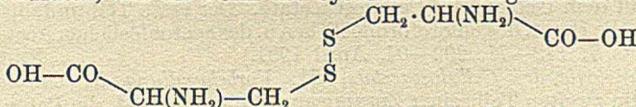
sich nicht entscheiden, da Wolle nach Red. mit 1% g. KCN-Lsg. stets eine schwache ARNOLD-Rk. lieferte. Starke Unterschiede jedoch, wenn Wolle in W. oder in gesätt. Harnstofflsg. 10 Min. auf 100° erhitzt wird, wobei die Harnstofflsg. schwach alkal. wird. Gesätt. Harnstofflsgg. demaskieren also in Wolle ein Sulfid wenigstens dann, wenn sie eine gewisse Alkalität besitzen. (Nature 127. 403—04. 14/3. 1931. Univ. of Liverpool.)

KRÜGER.

W. T. Astbury und A. Street, *Röntgenuntersuchungen der Struktur von Haar, Wolle und ähnlichen Fasern*. I. *Allgemeines*. (Vgl. auch C. 1931. I. 1931.) Verschiedene Wollesorten, Menschenhaar, Stacheln vom Igel u. Stachelschwein werden röntgenograph. untersucht. Alle diese Haare (unter „Haar“ soll im folgenden die Gesamtheit der untersuchten Materialien verstanden werden) geben das gleiche Röntgenbild. Das Diagramm von ungedehntem Haar (α) ist ein typ. Faserdiagramm u. kann vorläufig einer rechtwinkligen Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 27 \text{ \AA}$, $b = 10,3 \text{ \AA}$ u. $c = 9,8 \text{ \AA}$ zugeschrieben werden. Beim Dehnen verschwindet das α -Diagramm allmählich u. wird durch ein anderes Faserdiagramm (β) ersetzt, das von etwa 30% Dehnung ab vorherrschend wird. Das β -Diagramm wird vorläufig einer rechtwinkligen Elementarzelle der Dimensionen $a = 9,3 \text{ \AA}$, $b = 6,64 \text{ \AA}$ u. $c = 9,8 \text{ \AA}$ zugeschrieben. Die α - β -Umwandlung ist reversibel. — Durch geeignete W.-Dampfbehandlung kann die Elastizität des Haares gesteigert werden: Beim Dehnen in k. W. verhält sich das Haar wie eine elast. Kette, deren Länge annähernd verdoppelt werden kann, bevor Bruch eintritt. Vff. nehmen an, daß die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung von einer Verlängerung des Keratinkomplexes um etwa 100% begleitet wird. Wenn die beiden Hauptreflexionen des α - u. des β -Diagramms, $5,15 \text{ \AA}$ bzw. $3,32 \text{ \AA}$, die die Umwandlung charakterisieren, durch die Beziehung verbunden sind $5,15 \rightleftharpoons (3 \cdot 3,32)$, so ließe sich das Schema der Umwandlung wiedergeben durch:



Der vollkommene Übergang der α -Form in die β -Form muß in drei Stufen vor sich gehen, entsprechend der Tatsache, daß Haar in k. W. zweimal, in Dampf dreimal so weit gedehnt werden kann, wie trockenes Haar. Es erscheint möglich, daß dies ein Ausdruck für die drei möglichen Stufen des Überganges der α - in die β -Form ist. — Die elast. Eigg. des Haares stehen in irgendeinem Zusammenhang mit dem Bindungszustand der S-Atome. Vff. untersuchen röntgenograph. mikrokristallines *Cystin*; Ergebnis: hexagonales Gitter, $a = 9,40 \text{ \AA}$, $c = 9,42 \text{ \AA}$, $D. 1,65$, 3 Moll in der Elementarzelle. Raumgruppe noch nicht endgültig feststellbar. Die Dimensionen der Elementarzelle lassen vermuten, daß die Form des Cystinmol. die folgende ist:



Die Länge dieses Systems wäre prakt. die der a -Achse ($9,4 \text{ \AA}$). — Gedehtes Menschenhaar ist leichter durch chem. Reagenzien angreifbar als ungedehntes. Letzteres wird von Na_2S kontinuierlich angegriffen, während bei gedehntem Menschenhaar zwei Phasen der Einw. zu beobachten sind: Zunächst ein chem. Angriff — wahrscheinlich bestehend in der Freimachung von $-\text{S}-\text{S}-$ u. SH -Bindungen —, gefolgt von einer rein zerstörenden Wrkg., die schneller als beim ungedehnten Haar ist. Wird z. B. Menschenhaar soweit gedehnt, daß im Röntgenbild die β -Modifikation gerade erscheint, u. dann kurze Zeit (Min.) in 1% ig. wss. Lsg. von Na_2S , $9 \text{ H}_2\text{O}$ eingetaucht, dann tritt im Röntgenbild

die β -Modifikation deutlicher hervor. Für diesen Effekt scheint nur soviel Zeit nötig zu sein, wie die Lsg. zum Eindringen in die Faser benötigt; längere Einw. bewirkt keine Änderung im Röntgenbild. Verss. zeigen, daß es sich wirklich um eine Wrkg. des Sulfides, u. nicht um eine des Alkalis handelt. Wird ein 70% gedehntes Haar — bei dem die β -Modifikation bereits voll entwickelt ist — mit Na₂S-Lsg. behandelt, dann wird das Röntgenbild der β -Modifikation nur klarer, aber nicht intensiver. Nach längerer Einw. von Na₂S-Lsg. auf ein 70% gedehntes Haar verschwindet die β -Modifikation allmählich u. die α -Modifikation tritt wieder auf, jedoch in kolloider Verteilung. Ein mit Na₂S gesätt. Haar besitzt ein Gel-ähnliches Aussehen u. läßt sich kaum noch dehnen. In diesem gelatinösen Zustand lassen sich die Keratinkristalle durch Zug nicht richten. Mkr. Unters. dieses Haares zeigt, daß nicht nur die Rindensubstanz (cortex), sondern auch das Oberhäutchen (? scale sheath) zu longitudinaler Spaltung neigt. Die Einw. von Na₂S auf ungedehntes Haar benötigt viel längere Zeit, um sichtbare Effekte zu zeitigen. Nach 2-std. Einw. zeigt sich kaum eine Änderung im Röntgenbild. Bei längerer Einw. geht die Orientierung der Keratinkristallite allmählich, jedoch nicht vollständig verloren. Es zeigt sich aber ein neuer Quellungeffekt, der in einer Verlängerung des Haares um etwa 50% — ohne äußeren Zug — besteht. In reinem W. geht diese Quellung zurück u. wird durch eine seitliche Vergrößerung ersetzt. — Vff. glauben aus ihren Beobachtungen mit aller Vorsicht schließen zu dürfen, daß in der β -Form der Keratine Moll.-Ketten untereinander durch Cystin- oder Cysteinmoll. verketten sind. Die Haupt-Mol.-Gruppierung wiederholt sich längs der Faserachse mit einer Periode gleich der der Celluloseperiode (5,15 Å). In Anlehnung an die Ansichten von MARK u. MEYER wird vermutet, daß die langen fadenähnlichen Moll. aus Sechsering-Systemen, die durch Brückenatome verknüpft sind, aufgebaut werden. Weiter wird vermutet, daß die primäre Mol.-Gruppierung des Haarkeratins aus äquimolekularen Mengen der 4 Hauptbestandteile — Leucin, Glutaminsäure, Cystein u. Arginin — besteht. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Serie A 230. 75—101. 12/3. 1931. Leeds, Univ., Textile Physics Research Lab.) LORENZ.

Raphael Ed. Liesegang, *Papier und Kolloidchemie*. Vff. gibt eine Übersicht über die Entw. des Begriffes „kolloid“ u. dessen Anwendung auf die Fasern. (Wehbl. Papierfabr. 62. Sond.-Nr. 23a. 43—44. 6/6. 1931.) HANNS SCHMIDT.

Belani, *Die Verwendung von „Heraklith“ in der Zellstoff- und Papierindustrie*. „Heraklith“-Platten stellt man her, indem man Holz zu Holzwolle verarbeitet, diese mit Lauge trinkt, mit Magnesia bestäubt, preßt, zwecks Abbindung erwärmt u. auf Format schneidet. Die Heraklithplatten eignen sich vorzüglich als Wärmeisolationmaterial z. B. für Kocher, Wärmespeicher u. Vorwärmer. Eine besondere Bedeutung hat das neue Material für Deckenkonstruktionen, wo es für Isolierdecken in zu entbeholdenden Räumen benutzt wird. Auch für Zwischenwände ist es sehr brauchbar. (Kunststoffe 21. 124—25. Juni 1931.) FRIEDEMANN.

Roland Runkel, *Entwicklungsmöglichkeiten in der Herstellung von Gelbstrohstoff und gebleichtem Strohstoff*. Hinweis auf die Vorteile einer Behandlung des Strohes mit einer sehr verd. NaOH bei niedriger Temp. nach WELLS mit anschließender Zerkleinerung in der Stabmühle u. darauffolgender kombinierter Stufenbleiche mit Cl₂ u. Hypochlorit. (Zellstoff u. Papier 11. 342—45. Juni 1931. Frankfurt a. M., Verein f. chem. Industrie.) KRÜGER.

D. Krueger, *Zellstoff in der Kunstseidenindustrie*. Autoreferat eines zusammenfassenden Vortrages. (Zellstoff u. Papier 11. 346—49. Juni 1931.) KRÜGER.

—, *Technologie des Celluloseacetats*. I. Übersicht über die Patente der letzten zehn Jahre auf dem Gebiete der Celluloseacetate. Der erste Teil umfaßt die Acetylierungsmittel u. die Herst. des chloroformlöslichen u. des acetone unlöslichen Acetats. (Plastics Mold. Products 7. 142—71. 202—04. April 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Technologie des Celluloseacetats*. II. Vorbehandlung der Cellulose. (I. vgl. vorst. Ref.) Im zweiten Teil seiner Zusammenstellung führt Vff. die Patente an, welche die Vorbehandlung der Cellulose betreffen. Sie unterteilen sich in: a) Cellulose allgemein; b) Vorbehandlung mit alkal. u. oxydierenden Medien; c) mit Halogenen, anorgan. Säuren u. Säurechloriden; d) mit organ. Säuren. (Plastics Mold. Products 7. 277—79. Mai 1931.) FRIEDEMANN.

Hanns Schmidt, *Die Gewinnung von Acetat aus Schwarzlauge der Natronzellstoff-Fabrikation*. Die Durchführung des Verf. von HÄGGLUND (D. R. P. 483 068 [1924] u. 484 304 [1925]) wird beschrieben. (Zellstoff u. Papier 11. 259—60. Mai 1931.) KRÜ.

Karl Risch, *Über die Bildung von Glanzfäden*. Glanzfäden entstehen infolge

Überdehnung der Kunstseide beim Spulen oder, da sie auch in der Kette auftreten, ganz allgemein durch lokale Verstreckung des Fadens. Sie sind schon im Rohgewebe vorgebildet u. der Ausrüstungsprozeß deckt sie nur wie so manchen anderen verborgenen Fehler der Rohware auf. Beim verstreckten Faden ist die Bruchdehnung geringer als beim normalen. (Melliands Textilber. 12. 310—11. Mai 1931. St. Gallen.) SÜ.

P. Kraiss und **H. Markert**, *Neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fasergemischen*. Durch $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Lsg. läßt sich Viscose-, Nitro-, Acetat- u. Cu-Kunstseide sowie echte Seide von Rohbaumwolle, mercerisierter Baumwolle u. Wolle trennen. Das genau, schnell u. billig arbeitende Rhodanidverf. ermöglicht die quantitative Best. der Mischungskomponenten in Gemischen aus mehr als 2 Faserarten. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 169—71. Mai 1931. Dresden.) SÜVERN.

W. Schramek, **C. Schubert** und **H. Velten**, *Die Bestimmung der Alkaliaufnahme von Cellulose*. (Bemerkungen zu der Arbeit von O. Schwarzkopf.) Vff. beschreiben ein neues Verf. zur Best. der Alkaliaufnahme von Cellulose, das im wesentlichen eine Verfeinerung der VIEWSCHS Methode (C. 1925. I. 41) darstellt u. gegenüber der von SCHWARZKOPF (C. 1931. I. 2555) angegebenen Methode den Vorteil einfacherer Rechnung hat. — Vff. bringen zunächst an der Formel VIEWSCHS nach den Angaben FREUNDLICHS die schon von SCHWARZKOPF beschriebene, durch die Vol.- u. D.-Änderungen der Lauge während der Einw. bedingte Korrektur an (im Gegensatz zu SCHWARZKOPF jedoch auf das Gewicht der Lauge bezogen) u. erhöhen die Genauigkeit der Konz.-Bestst. durch potentiometr. Titration der Laugen. (Sämtliche Operationen wurden unter CO_2 -Ausschluß vorgenommen.) — Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen u. Diagrammen zusammengestellt u. stimmen prakt. mit denen SCHWARZKOPFS überein. Insbesondere fällt der von VIEWSCHS angegebene 2. Podest der Kurve fort. Vff. erklären diesen Befund dadurch, daß die von HESS u. TROGUS (C. 1931. I. 2040) beschriebene Natroncellulose I kein weiteres NaOH mehr aufnehmen kann (1. Podest der Kurve) u. daß erst die aus ihr ohne Alkaliaufnahme entstehende Natroncellulose II wieder Alkali aufnimmt, allerdings ohne Gitteränderung u. nur adsorptiv. Einzelheiten siehe Original. (Cellulosechemie 12. 126—31. 3/5. 1931. Dresden, Textilchem. Lab. d. Techn. Hochsch.) KLAGES.

A. Noll, *Zur Kenntnis der Ligninbestimmung im Zellstoff*. Nachprüfung der verschiedenen Verzuckerungsmethoden gemeinsam mit HÖLDER ergibt, daß alle HCl -Verf. zur Ausbildg. in eine Schnellmethode zur Ligninbest. ungeeignet sind, wohl aber der Aufschluß mit 78%ig. H_2SO_4 . Durch Verwendung eines auf einer Spezialraspel erhaltenen, staubfeinen u. gesiebten Stoffpulvers u. vorherige Befuchtung mit Dimethylanilin sinkt die Verzuckerungsdauer auf 4 Min., wobei der Endpunkt der Verzuckerung daran erkannt wird, daß beim Verdünnen von ca. 20 Tropfen des Rk.-Gemisches mit 1—2 ccm W. im Reagensglase u. Zusatz von ca. der 20fachen Menge A. kein Dextrinnd. mehr entsteht. Erst nach völliger Verzuckerung der wasserl. Dextrine ist das Lignin flockig u. gut filtrierbar. Methode: 3 g gebleichter (1 g ungebleichter) Zellstoff in Form des bei 100° getrockneten Stoffpulvers wird in einem 100 ccm-Becherglas abgewogen, etwas zusammengedrückt, mit 5 ccm Dimethylanilin befeuchtet, mit 25 ccm 78%ig. H_2SO_4 übergossen u. mehrmals umgerührt. Sobald in einem Parallelansatz die Dextrinprobe negativ ist, wird das Rk.-Gemisch des Hauptansatzes in 200 ccm h. W. eingegossen, ca. 5 Min. aufgeköcht, 10 Min. auf dem Wasserbad absetzen gelassen u. durch ein einfaches, getrocknetes u. gewogenes Papierfilter (SCHLEICHER u. SCHÜLL Nr. 589) filtriert; säurefrei waschen, bei 100° trocknen, rasch wägen, einen Auswaschverlust von 3 mg für das Filter berücksichtigen, durch Veraschen Geh. an aschefreiem Lignin bestimmen. Das isolierte Lignin besitzt noch vollkommen die Skelettstruktur der Faser u. stellt leere Faserschläuche dar, die weder Doppelbrechung, noch die $\text{J-H}_2\text{SO}_4$ -Rk. mehr geben, ist frei von Cl, N u. S u. zeigt keine Fluorescenz im Quarzlicht. Der Harzgeh. hat bei Natronzellstoff keinen, bei Sulfitzellstoffen u. Holzschliff kaum Einfluß auf den Ligninbefund. Das Lignin wird wahrscheinlich in der im Zellstoff jeweils vorliegenden Form isoliert. (Wchbl. Papierfabr. 62. 474—76. Zellstoff u. Papier 11. 409—11. Juli 1931.) KRÜGER.

Rodney Hunt Machine Co., Orange, Massachusetts, übert. von: **Eugen D. Jeffer-**son, Boston, Massachusetts, *Verfahren und Apparat zum Durchtränken von Textilgut*. Um eine gründliche Durchtränkung des Gutes mit der Fl., z. B. Bleichlauge, zu erreichen, wird eine gute Zirkulation derselben in dem Bleichkessel mit Hilfe folgender Einrichtung hervorgerufen: In der Mitte des Bleichkessels befindet sich ein senkrechtes,

an der Wandung mit kleinen Löchern versehenes Rohr, von welchem etwas oberhalb seiner unteren Öffnung mehrere rechtwinklig gebogene, in der Nähe der Wandung des Kessels senkrecht aufsteigende, in ihrem oberen Teil perforierte Rohre abzweigen. In die untere Öffnung des mittleren Rohres mündet ein in einer Düse endigendes Dampfrohr, durch welches intermittierend Dampf geschickt wird, welcher die Bleichlauge durch die senkrechten Rohre treibt, durch deren Löcher die Lauge dann durch das Bleichgut gepreßt wird, worauf sie wieder in den unteren Teil des Kessels fällt. (A. P. 1 800 639 vom 20/12. 1928, ausg. 14/4. 1931.)

BEIERSDORF.

N. W. Filippow und B. S. Woronkow, U. S. S. R., *Verfahren zum Bleichen von Baumwollgeweben*. Die Gewebe o. dgl. werden mit einer höchstens 4⁰/₁₀ig. NaOH-Lsg. der ein Netzmittel u. Alkalisalze, wie z. B. Na₂SO₃ u. Na₂SiO₃ zugesetzt sind, entweder $\frac{1}{2}$ —1 Stde. bei 90—95° oder 8 Stdn. bei 70—80° behandelt u. darauf in üblicher Weise mit Hypochlorit gebleicht. (Russ. P. 15 649 vom 27/6. 1927, ausg. 30/6. 1930.)

RICHTER.

Hilton Ira Jones, Wilmette, Illinois, *Imprägnieren von Geweben*. Um Gewebe widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit zu machen und sie gegen Schimmel, Insekten u. dgl. zu schützen, werden sie zuerst in eine z. B. aus 15 Teilen Seife, 10 Teilen Casein (mittels Borax in Lsg. gebracht), 5 Teile Karrageenmoos, 30 Teile Bentonit, 500 Teile Petrolatum u. 2400 Teile W. bestehende Emulsion getaucht u. nach dem Ausbringen in eine Lsg. eines Salzes eines seltenen Erdmetalls, z. B. Cerchlorid (1: 40). (A. P. 1 799 047 vom 14/3. 1927, ausg. 31/3. 1931.)

BEIERSDORF.

Georges Lefranc, Paris, *Schlichten*. Die Schlichten bestehen aus wss. Dispersionen von Ölen, Fetten, Harzen oder Mischungen dieser in Casein, Gelatine, Schellack oder Mischungen dieser Stoffe, wobei Alkaliborate (Borax) mit einem Zusatz eines l. Silicats als Dispergiemittel verwendet werden. Bei sehr dünnen Fäden pflanzlichen oder tier. Ursprungs läßt man auf das Schlichtebad ein zweites Bad folgen, welches aus einer wss. Lsg. von Ca-, Zn-, Al- oder Pb-Formiat, -Acetat oder -Sulfocyanat besteht u. den Zweck hat, das Aneinanderkleben der einzelnen Fäden in der Strähne zu verhüten. (E. P. 346 055 vom 20/1. 1930, ausg. 30/4. 1931.)

BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Hagedorn, Dessau, und Herbert Gensel, Kölln-Mülheim), *Verfahren zum Schlichten von Acetatside*, gek. durch die Verwendung der durch Umsetzung von Alkylenoxyden mit Kohlehydraten bei Ggw. von Alkalilauge erhältlichen Oxalkyläther der Kohlehydrate. (D. R. P. 523 434 Kl. 8 k vom 24/9. 1929, ausg. 23/4. 1931. E. P. 341 516 vom 15/10. 1929, ausg. 12/2. 1931.)

BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Hofstadt, Wolfen, Kr. Bitterfeld und Wilhelm Eller, Berlin-Wilmersdorf), *Verfahren und Vorrichtung zum Waschen und Nachbehandeln von in Spinnstöcke gesponnenen Kunstfäden*, dad. gek., daß die mit den eingesponnenen Kuchen gefüllten, im zylinder. Teil durchlochten u. mit durchlässigem Boden versehenen Spinnstöcke nach Zwischenlegen von Dichtungen säulenartig nebeneinander auf Flüssigkeitsstützen eines doppelbodigen Nachbehandlungsbehälters gesetzt u. nach Auflegen von Verschußdeckeln nach dem Saug- u. Druckverf. behandelt werden. — Drei weitere Ansprüche betreffen verfahrensgemäße Vorr. (D. R. P. 521 010 Kl. 29 a vom 16/9. 1927, ausg. 20/3. 1931.)

ENG.

John Neumann, Chicago, Illinois, *Bleichen von Papierstoff* unter Verwendung einer h. Lsg. von 1 Teil NaCl u. 3 Teilen Oxalsäure. (A. P. 1 799 601 vom 9/3. 1925, ausg. 7/4. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Emil Ekeberg, Schweden, *Einrichtung zum Bleichen von Papierstoff oder anderem Fasermaterial* in ununterbrochenem u. gleichmäßigem Betriebe unter Verwendung einer Bleichfl., in die das Fasergut mechan. eingeführt u. nach stets gleicher Zeit entfernt wird, so daß eine Überbehandlung u. Zerstörung der Faser durch die Bleichfl. vermieden wird. Zwei Abb. erläutern die Einrichtung. (F. P. 701 331 vom 21/8. 1930, ausg. 16/3. 1931. Schwed. Prior. 6/9. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Flintkote Co., Massachusetts, übert. von: Lester Kirschbraun, Leonia, N. J., *Herstellung von wasserdichtem Papier* durch Verrühren des Papierstoffs mit einem Gemisch, bestehend aus wss. Paste aus W. u. Ton als Emulgierungsmittel, der evtl. durch Seife, Stärke, Dextrin oder Casein ersetzt werden kann. Der Paste wird ein Bindemittel, z. B. Paraffin zugesetzt. (A. P. 1 802 561 vom 4/9. 1918, ausg. 28/4. 1931.)

M. F. MÜLLER.

R. & W. Watson, Ltd., John Hill Watson und Hugh Edward Anderson, England, *Herstellung von wasser- und fett-dichtem Papier* mit Isolierigg. u. Säure- u.

Alkalifestigkeit. Zwischen den Papierlagen wird ein Kautschukblatt oder eine Folie eines ähnlichen Stoffes, evtl. mit Gewebe eingewalzt, z. B. zwischen h. Kalandern. (F. P. 700 662 vom 14/8. 1930, ausg. 5/3. 1931. E. Prior. 25/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

Zentralnoje Bjuro dlja Realizacii Isobretenija i Ssodeistwija Isobretatelstwa, U. S. S. R. (Erfinder: **M. M. Sserebrjani**), *Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Pappe oder Papier aus Holz, Baumrinde, Leder o. dgl.* Die Ausgangsstoffe werden einzeln oder in Mischung trocken fein verteilt u. nach Zusatz von Holz- oder Lumpenpapiermasse in üblicher Weise erhitzt. Der M. werden gegebenenfalls noch Füllstoffe, wie Asbest, Glas- oder Porzellanpulver, sowie Harz, Firnis, Kolophonium u. dgl. u. Farbstoffe zugesetzt. (Russ. P. 16 991 vom 17/10., 31/10., 15/12. 1925, 3/2., 6/2., 8/2. u. 14/6. 1926, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

Sydney Phillips Cane, Maymyo, Burma, **Herbert Heather**, London, und **Lewis Goodin Spire Hebbis**, London, *Gewinnung von Zellstoff aus Holz*. Das Holz wird in h. W. getaucht, um nachher die Rinde leichter zu entfernen. Evtl. wird dem W. etwas Alkali oder Soda zugesetzt, um dies noch weiter zu erleichtern. Beispielsweise wird das Holz in eine 2%_{ig.} Na₂CO₃-Lsg. bei 120° 1 Stde. lang getaucht. Das Verf. eignet sich besonders bei Verwendung von *Broussonetia papyrifera* als Ausgangsmaterial. Das auf die Weise sowohl von der äußeren, als auch von der inneren Rinde befreite Holz wird in üblicher Weise, z. B. mit NaOH, auf Zellstoff verkocht. (E. P. 346 813 vom 3/1. 1930, ausg. 14/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, V. St. A., übert. von: **Milton O. Schur** und **Robert A. Webber**, *Herstellung von Cellulosederivaten*. Man entfernt die fein verteilte u. kolloidale Cellulose aus der Holzpülpe zugleich mit anderen Verunreinigungen u. unterwirft die langfaserige Cellulose der gewünschten Umwandlung, z. B. Nitrierung, Bleichung u. Überführung in Derivate. (A. P. 1 806 421 vom 20/7. 1927, ausg. 19/5. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Teupel**, Dormagen), *Verfahren zur Darstellung von Alkylcelluloseestern*, dad. gek., daß man *Alkylbenzylcelluloseäther*, beispielsweise hergestellt durch Zusatz von $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{3}$ Mol Benzylchlorid (bezogen auf C₆H₁₀O₅) zur Alkylierungsmischung, einer weiteren Acetylierung unterwirft. Die W.-Festigkeit der aus den Verf.-Prodd. herstellbaren Fäden u. Filme übertrifft die aller anderen künstlichen Gebilde. (D. R. P. 521 721 Kl. 12 o vom 22/1. 1929, ausg. 25/3. 1931.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Heneka**, Wuppertal-Elberfeld), *Verfahren zur Herstellung kochbeständiger Celluloseätherside* nach dem Trockenspinnverf., dad. gek., daß als Ausgangsmaterial solche Celluloseäther verwendet werden, die in eiskaltem W. oder 10—30%_{ig.} Sprit l. Celluloseäther nicht enthalten. — Beispiel: 1 kg eines Celluloseäthers von etwa 47% Äthoxylgeh., der in 50%_{ig.} Sprit bei Zimmertemp. nicht mehr als 5% l. Anteile enthält, wird in einem Gemisch von 4 kg Bzl. u. 0,25 kg Sprit gel., filtriert u. nach dem Trockenspinnverf. versponnen. Man erhält so, weitgehend unabhängig von den näheren Spinnbedingungen, eine Seide, deren Glanz, Festigkeit u. Dehnung sich einstündiger Behandlung mit sd. W. gegenüber als vollkommen beständig erweist u. die außerdem weitgehend bügelrecht ist. (D. R. P. 525 860 Kl. 29b vom 11/10. 1927, ausg. 30/5. 1931.) ENGEROFF.

Vereinigte Glasstoff-Fabriken Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zum Versandfähigmachen von Kunstseidenspinnkuchen* u. zum späteren Aufarbeiten derselben, dad. gek., daß der gereinigte u. getrocknete Spinnkuchen durch unmittelbares Zusammenlegen zu einem flachen Strang geformt, in diesem Zustand verpackt u. nach dem Versand durch Abziehen des Fadens vom Kuchen aufgearbeitet wird. (Oe. P. 122 470 vom 28/12. 1929, ausg. 25/4. 1931. D. Prior. 3/1. 1929.) ENGEROFF.

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zum Waschen von Kupferseidenspinnkuchen behufs Entfernung von aus der Fabrikation herrührenden Rückständen*, dad. gek., daß die Spinnkuchen auf einer federnden Haltevorr. mit verstellbarem Umfang einer Tauchbehandlung unterworfen werden. Während der Tauchbehandlung werden die Spinnkuchen noch einer stetigen Drehung unterworfen. (Schwz. P. 144 534 vom 24/10. 1929, ausg. 16/3. 1931. D. Prior. 9/11. 1928.) ENGEROFF.

I. J. Frenkel, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung eines Fällbades für Viscose*. Weitere Ausldg. des Verf. nach Russ. P. 13 213, dad. gek., daß man dem Fällbade zwecks Verhinderung der Bldg. von schwefelsaurem Hydrazin eine geringe Menge Eisensulfat zusetzt. (Russ. P. 17 602 vom 28/5. 1929, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu Russ. P. 13213; C. 1931. I. 3531.) RICHTER.

Chemische Fabrik Pott & Co. und Friedrich Pospiech, Dresden, Verfahren zur Herstellung künstlicher Gebilde aus Viscose unter Zuhilfenahme von im Kern alkylierten Naphthalinsulfosäuren nach D. R. P. 509 375, gek. durch die Verwendung im Kern alkylierter Naphthalinsulfosäuren, die mehrere Sulfogruppen im Kern enthalten, beispielsweise im Kern alkylierter Naphthalindi- bzw. trisulfosäuren. (D. R. P. 522 763 Kl. 29 b vom 16/12. 1925, ausg. 14/4. 1931. Zus. zu D. R. P. 509 375; C. 1931. I. 714.)

ENGEROFF.

Karl Burgemeister, Harburg, Elbe, Verfahren zur Herstellung kolloidaler Quellmassen, 1. dad. gek., daß Celluloseäther mit Harzen u. oder Ölen bei einer Temp. von 280 bis 300° verschmolzen werden. — 2. dad. gek., daß die kolloidale Quellmasse mit solchen Lösungsm. verd. wird, in welchen sich die Öle oder Öl-Harzgemische lösen, die Quellkörper dagegen nicht, während diese hierin quellfähig bleiben. — 3. dad. gek., daß die Quellmasse als Porenfüller Verwendung findet, indem sie z. B. Leinölfirnis, Möbellack oder bunten Lackfarben in geringeren Mengen zugesetzt wird. — 4. dad. gek., daß die Quellmasse als Mattlack Verwendung findet, indem sie in größeren Mengen zu fertigen Anstrichmitteln zugegeben wird. — Z. B. wird ein Gemisch von 250 Gewichtsteilen Harzester, 500 Gewichtsteilen Leinöl u. 250 Gewichtsteilen Celluloseäthyläther bei 280—300° so lange geschmolzen, bis eine völlige Lsg. der Äthylcellulose in dem Öl-Harzgemisch eingetreten ist. (D. R. P. 523 300 Kl. 39b vom 18/1. 1928, ausg. 22/4. 1931.)

SARRE.

Imperial Chemical Industries, Ltd., England, Herstellung thermoplastischer Massen aus fetten Ölen. Ungesätt. tier. u. pflanzliche fette Öle, wie Lein-, Baumwollsamöl u. a. oder ihre Mischungen untereinander oder mit gesättigten Ölen oder Lösungsm. werden durch Erhitzen zweckmäßig auf über 200° mit einem nicht oxydierend wirkenden Gas wie H₂S, CO₂, H₂, H₂ + CO₂, vorzugsweise bei Unterdruck, unter Zusatz des Salzes einer höheren Fettsäure polymerisiert. Man setzt die Behandlung zweckmäßig so lange fort, bis die J.-Z. auf 50—70% des Anfangswertes gesunken ist. Die festen oder halbfesten Massen können vulkanisiert werden. Man erhält Prodd., die in der Kautschuk-, Linoleumindustrie, für Firnis u. Lacke verwendet werden können, wobei sie mit Celluloseestern andern Firnisgrundstoffen, Füllstoffen, Erweichern usw. gemischt werden können. (F. P. 700 074 vom 4/8. 1930, ausg. 24/2. 1931. E. Prior. 8/8. 1929.)

PANKOW.

Robert Pickles, Clayton und John Pickles, Fence, England, Kunstleder. Auf einer geeigneten Stoffgrundlage wird ein feines Gewebe, welches mit einem Cellulosederiv. imprägniert ist, mit Hilfe eines Klebemittels, wie Kautschuklsg., befestigt. Es können auch mehrere Gewebelagen aufgebracht werden, wobei die Gewebe oder die für Imprägnierung dienende Cellulose lsg. gefärbt werden können, um dem Kunstleder das gewünschte Aussehen zu geben. (E. P. 341 572 vom 26/10. 1929, ausg. 12/2. 1931.)

BEIERSDORF.

A. S. Furman, U. S. S. R., Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Lederabfälle werden zerkleinert, mit einer Leimlsg. u. Wasserglas vermischt u. nach der Behandlung mit Al-Sulfat Sulfit- oder Sulfatcellulose, die mit Kolophonium u. Al-Sulfat vorbehandelt wurden, zugesetzt. Die erhaltene M. wird darauf erneut mit einer geringen Menge Wasserglas vermischt u. in üblicher Weise geformt. (Russ. P. 17 728 vom 13/3. 1928, ausg. 30/9. 1930.)

RICHTER.

Johann Eggert, Die Herstellung und Bearbeitung der Viscose unter bes. Berücks. d. Kunstseidefabrikation. 2. Berlin: J. Springer 1931. (VII, 244 S.) gr. 8°. Lw. M. 26.—.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Henry Briggs, Die Klassifikation und Entwicklung kohlenstoffhaltiger Mineralien. Berechnet man den C-, H- u. O-Geh. einer C-haltigen Substanz nach der Elementaranalyse derart, daß die Summe der Prozentzahlen dieser drei unter Fortlassung aller übrigen Elemente 100 ergibt u. stellt in einem rechtwinkligen Koordinatensystem den O-Geh. in Abhängigkeit vom C-Geh. dar, so ergibt sich für die gewöhnlichen Kohlenarten von den Braunkohlen bis zum Anthrazit eine zusammenhängende Kurve, die nahezu geradlinig verläuft u. nach einem Knick bei den Anthraziten auf den Punkt C = 100 weist. (HICKLING, Trans. Inst. Mining Engs. 72 [1927]. 261.) Vf. fügt dieser „Entwicklungslinie der Kohlen“, die der Kannelkohlen, Paraffin-Schiefer, Torbanite, leichter u. schwerer Erdöle u. von Erdwachsen, Asphalten u. Harzen hinzu, wobei sich Schlüsse

auf die Arten einiger Kannelkohlen u. auf die Natur von Asphalt u. Ozokerit ergeben. Je nach der Lage des entsprechenden Punktes im Koordinatensystem kann auf die Eignung der Kohle zur Ölgewinnung geschlossen werden. Die den Ölschiefern zugeordneten Punkte liegen in einer Linie mit denen von Harzen u. Sporen von Bärlappgewächsen, was auf ihren genet. Zusammenhang hinweist. Kannelkohlen, Ölschiefer u. Torbanite sind danach Mineralien verschiedenen Ursprungs in der Entw. auf verschiedene Endprodd. Die Endprodd. jeder Entwicklungsreihe lassen sich als bestimmte ganzzahlige Vielfache von C u. H formelmäßig darstellen. (Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 51. 54—63. 1931.)

BENTHIN.

M. Oswald, *Die Struktur des dichten, durch hohe Erhitzung entstandenen Kohlenstoffes*. (Vgl. C. 1930. II. 2880.) Die Verkohlung organ. Materie erfolgt innerhalb der Masse anders als an der Oberfläche. In der Masse bildet sich „brauner“, amorpher C aus zahllosen C-Keimen, an der Oberfläche unter katalyt. Einfluß „grauer“, mikrophit. C. Der Bldg.-Vorgang in der M. ist folgender: Während ein Ausgangsmaterial arom. Struktur unterhalb 700° noch keine oder nur geringe Verkohlung zeigt, bildet aliph. Materie wahren amorph. C, der organ. Körper adsorbiert hat oder sich mit ihnen in Mischung befindet. Oberhalb 700—800° entsteht aus arom. Ausgangsmaterial mikrokristalliner C u. feste Lsgg. von S, N, H u. O, während bei aliph. Materie auch noch amorpher C vorhanden ist. Durch Erhöhung der Erhitzungstemp. auf 1600° entsteht unter Zerstörung der festen Lsgg. der Metalloide Graphit. Vf. nimmt an, daß diese festen Lsgg. durch eine der heterocycl. ähnliche Bindung von S u. N entstehen. Zur Beantwortung der Frage, wie sich H u. O dem C gegenüber verhalten, sind noch Verss. nötig. Die festen Lsgg. sind isomorph mit graphit. C. Durch diese neue Theorie lassen sich eine Reihe von experimentellen Tatsachen erklären u. voraussagen, was mit der Theorie BERTHELOT'S nicht möglich war. Die Widerstandsfähigkeit dieses über 800° erhitzten C ist auf den amorph. C u. die festen Lsgg. zurückzuführen. Sie verleiht ihm den Charakter von glasigen Körpern. Die experimentell bestimmbare Widerstandsfähigkeit gestattet eine genaue Unterscheidung von dichtem C vor u. nach der Umwandlung in Graphit. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 251—66. März 1931.)

BENTHIN.

E. W. B. Dunning, *Unvollständige Verbrennung: ihre Bedeutung, Erkennung und Verhinderung*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1931. II. 169 ref. Arbeit. Vortrag. (Gas Journ. 193. 271—76. 4/2. 1931.)

LOEB.

Edmond Connerade und **Charles Meunier**, *Der Mechanismus der Koksbildung*. Nach einer krit. Besprechung der Theorie der Koksblgd. von FR. FISCHER (C. 1924. II. 2720) u. der übrigen auf diesem Gebiete vorliegenden Arbeiten berichten Vf. über ihre Verss. zur therm. Fraktionierung von 3 belg. Kohlen in Intervallen von 10 zu 10° von 370—430° unter eingehender Unters. aller dabei entstehenden Entgasungsprodd. u. Bitumina im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial. Sie kommen zu folgenden Ergebnissen: Nicht nur die ll. u. leicht schm. Bitumen sind ausschlaggebend für die Koksbeschaffenheit sondern es nehmen sämtliche Bitumenbestandteile an der Wrkg. auf die Koksblgd. teil. Ein guter Koks wird erhalten, wenn das Bitumen möglichst wenig nach der Extraktion mit A.-Ä. u. Bzl.-Tetralin in der Kälte in Pyridin l. Bestandteile enthält u. möglichst viel solcher, die in der Kälte in Pyridin nicht l., aber durch schwere Lösungsm. quellbar sind, ferner, wenn das Bitumen sich möglichst langsam depolymerisiert u. möglichst wenig durch therm. Zers. gebildeten C niederschlägt. Das Bitumen ist ferner zur Erlangung eines guten Kokes um so geeigneter, je reicher der aus ihm gebildete Teer an Phenolen ist. Der Koks wird ferner um so besser, je stärker der humöse Rückstand auf das Bitumen adsorbierend wirken kann, was der Fall ist, wenn dieser möglichst wenig fossilisiert ist. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 267—86. März 1931. Mons. Ecole des Mines du Hainaut.)

BENTHIN.

Harald Nielsen, *Verkokte Brikette*. Vorschlag zur Gewinnung eines für Hausbrandzwecke geeigneten Brennstoffes in den Gaswerken aus Anthrazitstaub, nicht- oder schlecht kokender Kohle ohne starke Vermehrung des gewonnenen Gasanteiles durch Brikettierung der Halbkokse dieser Kohlen mit Pech (auch Tieftemperaturteerpech) als Bindemittel u. Verkokung dieser Briketts. (Gas Journ. 194. 613—14. 3/6. 1931.)

BENTHIN.

G. E. Foxwell, *Einfluß der Korngröße auf die im Gasbetrieb verwendete Kohle*. Vf. bespricht den Einfluß der vier Kohlenkomponenten Fusain, Clarain, Durain, Vitrain auf die Gasausbeute u. die Koksfestigkeit. Das meiste Gas liefert Vitrain, es

folgt Clarain u. schließlich Durain; Fusain verhält sich am ungünstigsten, verleiht aber, in geringer Menge vorhanden, dem Koks erhöhte Festigkeit. Bei der Aufbereitung der Kohle in Sorten verschiedener Korngröße konz. sich das Fusain in den feinsten Teilen u. wird so den für den Gasbetrieb geeigneten Kohlsorten entzogen. (Gas Journ. 194. 480—82. 20/5. 1931.) SCHUSTER.

A. E. Krogh, *Messung und Regelung der Heizwirkungen von Gasen*. Beschreibung des BROWNSchen Flammenprüfapp. zur Einstellung konstanter Verbrennungseigg., die bei gegebenem Brenner durch die Zusammenwrkg. von Heizwert, Gasdruck u. Zündgeschwindigkeit bedingt sind. Anwendungsmöglichkeiten. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 4. 97—98. April 1931.) SCHUSTER.

M. Petit, *Die Naßreinigung des Gases. Petitverfahren*. Absorption von H₂S, HCN u. eines Teiles CO₂ aus rohem Leuchtgas mit K₂CO₃-Lsg. Sättigen der ausgebrauchten Waschflüssigkeit mit reinem CO₂ unter Rückbildg. von H₂S u. HCN. Regeneration der entstehenden Bicarbonatlg. durch Verkochen; Kreislauf des freiwerdenden CO₂. Absorption des H₂S aus CO₂ mit Reinigungsmasse, wobei kein Berlinerblau entsteht. M. mit etwa 60% S für H₂SO₄-Erzeugung oder besser zur Gewinnung von reinem S durch Extraktion mit CS₂ oder Trichloräthylen. Beschreibung einer Anlage zur Reinigung von 200 000 cbm Gas täglich. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 325—28. März 1931.) SCHUSTER.

Franz Lenze und Andreas Borchardt, *Die Turmreinigeranlagen der Thyssenschen Gas- und Wasserwerke G. m. b. H. in Hamborn und Alsdorf*. Hochreineranlagen zur H₂S-Entfernung aus Leuchtgas auf trockenem Wege. (Gas- u. Wasserfach 74. 445—49. 16/5. 1931. D.-Hamborn.) SCHUSTER.

M. Dolch und E. Dietzel, *Über die Oxydation von Koks mit Wasserdampf, ein Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge bei der Wassergasbildung*. Buchenholz, Edderitzer Braunkohle, Steinkohle Baldur u. eine Kohle in Mittelstellung zwischen Braun- u. Steinkohle wurden in der V2A-Retorte verschwelt u. bei 1000° ausgegart. Über die Koke wurde W.-Dampf ohne Trägergas bei konstanter Temp. mit drei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten geleitet; Menge u. Zus. des Rk.-Gases wurden bestimmt. Die W.-Dampfzrs. nimmt bei den Koksen aus Holz u. Braunkohle mit fortschreitender Vergasung u. mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes rasch ab; bei Steinkohlenkoks ist sie gering u. fällt langsam; der Koks aus der Kohle in Mittelstellung verhält sich so, als ob zuerst ein Braunkohlenanteil vergast würde u. nachher erst ein Steinkohlenanteil. Analoge Erscheinungen zeigen sich für das Verhältnis CO:CO₂ im Rk.-Gas. Ein Vergleich mit der Oxydation roher Kohlen mit elementarem Sauerstoff deutet darauf hin, daß nicht allein die Oberflächenbeschaffenheit eines Brennstoffes sondern auch seine chem. Struktur die Rk. mit W.-Dampf bestimmen. (Braunkohle 30. 445—50. 467—75. 6/6. 1931. Halle a. d. S.) SCHUSTER.

L. W. Polonski, *Wassergasgenerator hoher Leistung*. Schema eines ununterbrochen wirkenden Wassergasgenerators mit Kohlestaub. Der Wärmebedarf der Rk.-Zone wird gedeckt: 1. durch Verbrennung eines Teiles des Wassergases in einer besonderen Kammer u. 2. auf Kosten der Wärme des überhitzten W.-Dampfes, der in die Rk.-Zone aus dem Regenerator gelangt. Die Wärmeabgabe an die Rk.-Zone erfolgt durch eine Wand, so daß reines Wassergas (Blauwassergas) erhalten wird. Einzelheiten im Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 485—90. 1931.) SCHÖNFELD.

E. W. Evans, *Die Verwendung von Butan bei Spitzenbelastungen*. Der Einfluß von Butanzusätzen auf das spezif. Gewicht u. den Heizwert verschiedener Brenngase wird graph. dargestellt. Butan eignet sich gut zur Deckung von Spitzenbelastungen, wobei zwecks Erzielung eines innerhalb $\pm 10\%$ konstanten Heizwertes auch Luft zu Kohlen- oder Naturgas zugesetzt wird. (Amer. Gas Journ. 134. Nr. 5. 50—53. 78. Mai 1931. Detroit, Philfuels Company.) SCHUSTER.

J. J. Harritt, *Butan zum Anreichern von Öl-Armgas*. (Gas Age-Record 67. 311—14. 28/2. 1931.) LOEB.

Jacque C. Morrell, *Fortschritte in der Erdölverarbeitung*. (Vgl. auch C. 1931. I. 2960.) (Chem. metallurg. Engin. 38. 211—13. April 1931. Chicago, Universal Oil Products Co.) NAPHTALI.

Gustav Egloff, E. F. Nelson und Paul Truesdell, *Joiner-Rohöl liefert eine Gasolinausbeute von 76%*. (Vgl. C. 1931. I. 2706. 3634.) Fortsetzung der Aufsatzreihe über Crackergebnisse mit verschiedenartigen Rohölen. Das Rohöl von Joiner, Texas, gibt 37,6% straightrun Gasolin u. etwa ebensoviel Crackgasolin. Einzelheiten,

Analysen u. Betriebsdaten im Original. (Oil Gas Journ. 30. No. 1. 40. 155. 21/5. 1931.) NAPHTALI.

Luigi Vertu, *Gewinnung von verschiedenen Ölen und Leichtölen und gleichzeitig von vorzüglichen Briketts*. Das Prinzip des Verf. beruht darin, daß rohe Öle (Rohpetroleum, rohe Schieferöle, Asphaltöle) mit feinem Kohlepulver versetzt dem Crackprozeß unterworfen werden. Durch die starke Vergrößerung der Oberfläche wird die Ausbeute der Dest. sehr verbessert, außerdem werden noch die im Kohlepulver vorhandenen KW-stoffe gewonnen. Die im Rohöl vorhandenen bituminösen u. pechartigen Stoffe wirken als Bindemittel für das Kohlepulver, so daß nach dem Cracken u. Verkoken gute Briketts entstanden sind. Je nachdem, ob mit magerer oder fetter Kohle gearbeitet wird, kann man die Temp. bis oder über 750° steigern. (Industria chimica 6. 147—49. Febr. 1931.) G. WEISS.

Gustav Egloff, E. F. Nelson und Paul Truesdell, *Nichtraffinierbare („unrefinable“) Öle als Rohmaterial für den Crackprozeß*. Vff. schildern hier das Cracken der schweren kaliforn. Rohöle, die nach dem „Non-Residuum“-Verf. bei 125 Pfund u. 800—860° F verarbeitet werden. Analyt. u. Betriebsdaten. (Oil Gas Journ. 29. Nr. 49. 30. 126. 23/4. 1931.) NAPHTALI.

D. H. Bancroft, *Asphaltfabrikation mittels Vakuumdestillation*. In einer für 6000 Faß täglich konstruierten Anlage der LION OIL REFINING CO., Eldorado, Ark., wird schweres Smackoverrohöl nach Entwässerung u. Entfernung der l. Fraktionen in einem näher beschriebenen Vakuumturm auf Asphalt reduziert, wobei Schmieröldest. gewonnen werden können, die auch gecrackt werden. — Unter 20 mm Vakuum werden (aus dem Rohöl) 22,6% Asphalt von 110 cm Duktilität u. 44 Penetration gewonnen. Einzelheiten im Original. (Oil Gas Journ. 29. Nr. 36. 30. 22/1. 1931.) NAPHTALI.

F. J. Nellensteyn, *Die Löslichkeit von Asphaltbitumen und Asphaltenen in einigen Mischungen*. Die Löslichkeit hängt davon ab, daß die Fl. mit dem Medium u. den Schutzstoffen des Asphaltbitumens völlig mischbar ist, u. daß die Oberflächenspannung mehr als 24—26 Dyn/cm bei 25° beträgt. Beispiele von Mischungen, deren Komponenten allein ungeeignet sind: Ä. + Anilin (gleiche Teile) u. Benzylacetat + Bzn. (5 + 3 Teile). (Chem. Weekbl. 28. 313—14. 23/5. 1931. Den Haag, Rijkswegenbouwl. lab.) GD.

Typke, *Über die Oberschmierung*. Vier untersuchte Oberschmieröle zeigten jedes eine andere Zus. Vf. ist der Ansicht, daß mit dem gleichen Teil Bzl. verd. dünnfl. Autozylinderöl die gleiche Wrkg. erreicht. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. Nr. 4. Mineralöle 4. 8. 25/2. 1931.) TYPKE.

Karl Kronraff, *Neue Apparate zur Schmierölpflege in Diesel- und Dampfturbinenzentralen*. Beschreibung von zur Vorbeugung der Verschlammung der Schmieröle verwendeten Separatoren. (Elektrotechn. Maschinenbau 49. 110—12. 8/2. 1931.) SCHÖNF.

Wilfrid Dunkerley, *Die Selbstentzündung von öligen Brennstoffen*. Die Best.-Methoden des Zündpunktes von Ölen nach CONSTAM u. SCHLÄPFER (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1913. 1489) u. MOORE (Journ. Soc. chem. Ind. 1917. 109) weisen erhebliche Fehler auf. Vf. beschreibt einen App., der es gestattet, die Zündtemp. von Ölen u. Gasen auch bei höherem Druck zu messen. Ein weites Quarzrohr wird elektr. beheizt. Es ist von einem durch Stahlkappen verschlossenen Stahlrohr als Druckträger umgeben. An den Verschlusskappen sind die Gaseintritts- u. Gasaustrittsstutzen angebracht. Außerdem befindet sich in dem einen Deckel ein Glasfenster, um die Entzündung opt. zu verfolgen. Eine Injektordüse beschickt die Rk.-Kammer mit äußerst fein verteiltem Öl. Die Temp. wird mittels Thermoelement gemessen. Durch langsames Ansteigenlassen des Druckes u. graph. Aufzeichnung der dabei erhaltenen Zündpunkte ist es möglich, die wahren Zündpunkte, wie sie in Explosionsmaschinen auftreten, zu erhalten. Schemat. Zeichnungen im Text. (Petroleum Times 25. 389—92. 14/3. 1931.) LOEB.

H. S. Glyde, *Die Bestimmung der Flammgeschwindigkeit in Benzinmotor*. In einem Einzylindermotor wird das Fortschreiten der Flammenwelle mittels Verfolgen des Flammenweges durch Glasfenster beobachtet. Eine Scheibe, die durch die Kurbelwelle angetrieben wird, u. den Fenstern entsprechende Ausschnitte hat, vermittelt durch Einstellung nach Kurbelwellengraden die Messung der Geschwindigkeit. Die Meßstrecke von 11,56 cm wird im Zylinderkopf von der Zündkerze bis zur Wandung genommen u. ist mit 6 Fenstern versehen. Die Verss. wurden mit verschiedenen Zylinderköpfen ausgeführt. Maximale Geschwindigkeiten, die stark von der Gemischbeschaffenheit u. Wirbelung abhängen, schwanken zwischen 45,6—93,3 m/sec. Abb.

u. Kurven im Original. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 16. 756—82. Nov. 1930.) CONRAD.

Dumanois, Mondain-Monval und Quanquin, *Über die Gegenwart von Peroxyden in den Gasen von Explosionsmotoren*. Bei der Oxydation von gesätt. KW-stoffen durch Luft bilden sich zwischen 200 u. 300° Alkylperoxyde, die sich bei höherer Temp. mit Bldg. von Aldehyden zersetzen (MONDAIN-MONVAL u. QUANQUIN, C. 1930. II. 2628). Vff. untersuchen nun die Oxydation von Hexan durch Luft in einem n. arbeitenden Explosionsmotor. Bei gewöhnlicher Temp. sind Aldehyde u. Peroxyde im Verbrennungsgas nicht nachzuweisen. Bei etwa 270° beginnt der Motor zu klopfen. Wird nun Gas weggenommen, so steht der Motor nicht sofort still, wie bei tiefer Temp. Der Motor arbeitet mit eigenartigem Geräusch weiter, ohne daß im Kolben Flammerscheinungen zu beobachten wären. Dieser Zustand wird durch die spontane exotherme Zers. der Peroxyde hervorgerufen. Peroxyde u. Aldehyde lassen sich im Verbrennungsgas nachweisen. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 115E—60. 11/5. 1931.) LOR.

R. Brunschwig und L. Jacqué, *Eine Methode zur Prüfung von Motorbenzol*. Für die Best. des Harzbildungsvermögens beim Lagern von Motorbenzol hat sich folgendes Verf. gut bewährt. 100 ccm Bzl. werden auf dem W.-Bade 1 Stde. erwärmt; hierauf wird ein Luftstrom (2 Liter/Min.) 2 Stdn. eingeleitet, das Bzl. verdampft u. der Rückstand nach Trocknen bei 105° gewogen. (Compt. rend. Acad. Sciences 139. 486—89. 1929.) SCHÖNFELD.

R. Brunschwig und L. Jacqué, *Über Bildung von Gum in flüssigen Brennstoffen*. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 1009—11. Nov.-Dez. 1930. — C. 1931. I. 3743.) NAPHTALI.

International Coal Carbonization Co., übert. von: **Walter Runge**, East Orange, und **Edwin A. Packard**, Yonkers, V. St. A., *Verkokung von Kohle*. Die Kohle wird bei etwa 212° F mit vorgewärmter Luft in einer Mühle fein gemahlen u. unter Zuführung weiterer erhitzter Luft in einen Separator, in dem etwa 500° F herrschen, geblasen, hier von der h. Luft getrennt u. darauf in eine senkrecht stehende Retorte überführt, in der die Verkokung durch entgegenströmende h. Gase bewirkt wird. Der Koks fällt in eine unter der Retorte angebrachte Kokskühlkammer, während die aufsteigenden Gase zu einem Teerabscheider u. Gasreiner geführt werden. Die im 1. Teil des Verf. benutzte Luft wird in der Kokskühlkammer vorgewärmt u. später für die Gasaufheizer verwendet. (A. P. 1 805 109 vom 12/3. 1925, ausg. 12/5. 1931.) DERSIN.

International Coal Carbonization Co., übert. von: **Walter Runge**, East Orange, V. St. A., *Tieftemperaturverkokung*. Die Retorte besteht aus einer oberen Kühlzone, einer mittleren Verkokungszone u. einem unteren Kokssammelbehälter. Die fein gepulverte Kohle wird von oben durch die Kühlzone in die Retorte eingeblasen, während von unten überhitzte Gase eingeblasen werden, die auf die Kohle in der Verkokungszone auftreffen, die Verkokung bewirken u. die Teerdämpfe austreiben, die in der Kühlzone (300° F) aber auf der ankommenden Kohle kondensiert u. wieder in die Verkokungszone zurückgeführt werden, um hier gerackt zu werden. In die Kühlzone werden k. Gase eingeblasen. Die gebildeten permanenten Gase u. leichten KW-stoffe werden im obersten Teil der Kühlzone abgesaugt. Es soll eine besonders hohe Ausbeute an leichten KW-stoffen erzielt werden. (A. P. 1 797 796 vom 12/6. 1925, ausg. 24/3. 1931.) DERSIN.

Friedrich Totzek, Deutschland, *Herstellung von Koks*. Für die Fabrikation eines Spezialkokes in Öfen mit horizontalen Verkokungskammern u. vertikalen Heizzügen, die unter Wärmewiedergewinnung nach dem Regeneratorsystem arbeiten, sollen die Trennungswände aus feuerfestem Stein von solcher Dicke hergestellt sein, daß das Überschreiten einer bestimmten Temp., z. B. 750°, mit Sicherheit verhindert wird. (F. P. 701 664 vom 4/9. 1930, ausg. 20/3. 1931.) DERSIN.

Carl Still, Recklinghausen, *Verfahren zum Verdichten von Kokskohle zu Kohlekuchen durch Pressen* des Kohlekörpers in Richtung seiner geringsten Ausdehnung, dad. gek., daß der Kohlekörper während des Pressens waagrecht zwischen den beiden waagerechten Preßwänden liegt. — Der gepreßte Kohlekörper wird, damit er in die Ofenkammer eingebracht werden kann, um eine seiner Längskanten um 90° herumgekippt u. aufgekantet. Man erhält Kuchen von gleichmäßiger Festigkeit u. gleichförmiger Dicke. (D. R. P. 524 077 Kl. 10 a vom 14/12. 1926, ausg. 4/5. 1931.) DERSIN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, *Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen*. Als Katalysatoren sollen verwendet werden: Cr,

W, U, Mn, Co, Ni oder Fe oder deren Verbb. in kolloidaler Form auf akt. Kohle oder fein verteilter Kohle, z. B. Braunkohle, als Träger, wobei man noch andere Stoffe zusetzen kann, z. B. Mo-Verbb. Die freien Metalle sind weniger wirksam als die Verbb., geeignet sind z. B. Fe₂O₃, Fe(OH)₃ u. Berliner Blau. (E. P. 346 689 vom 6/12., 14/12. 1929 u. 30/1. 1930, aug. 14/5. 1931.)

DERSIN.

S. A. Sadolin, U. S. S. R., *Vorrichtung zum Cracken von Mineralölen*. Die Vorr. besteht aus zwei Zers.-Kammern, in denen die in einem Schlangenrohr vorgewärmten Öle gerackt werden. Die Crackprodd. dienen zum Vorwärmen des Öles u. werden durch die hierbei stattfindende Abkühlung in fl. u. gasförmige Bestandteile zerlegt u. getrennt abgeführt. Die Wirkungsweise ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (Russ. P. 15 406 vom 20/10. 1928, aug. 31/5. 1930.)

RICHTER.

Gyro Process Co., V. St. A., *Crackverfahren*. Die Crackung soll in der Dampfphase bei Temp. > 540° in der Weise erfolgen, daß von Öltröpfchen freier Öldampf, mit großer Geschwindigkeit auf Cracktemp. erhitzt u. darauf durch Berührung mit kaltem Öl schnell abgekühlt wird. Letzteres wird mittels einer Düse in den Strom des von den Crackrohren kommenden Öldampfes eingespritzt, darauf geht das Gemisch in eine Fraktionierkolonne, in der die gewünschten leicht sdd. Öle abdest. werden. Die Dephlegmierung erfolgt mittels einer Rohrschlange mit W., das dadurch in Dampf verwandelt wird, der als Zusatz von etwa 3%₀ zu dem Öldampf beim Cracken gegeben wird. Das Rückstandsöl der Dest.-Kolonne geht teilweise zum Rohöl zurück, teilweise wird es in Heizrohren auf etwa 340—370° vorgewärmt u. in einer Dest.-Kolonne in hochsd. Rückstandsöl, das ausgetragen wird, u. die Ölfraktion zerlegt, die darauf in Vorwärmerohren vollständig verdampft u. in Crackrohren gespalten wird. (F. P. 701 304 vom 18/7. 1930, aug. 14/3. 1931.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Lester Kirschbraun, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Bei der aus Crackschlange, Verdampfungskammer, Dephlegmator u. Kühler bestehenden Anlage soll eine Verdampfungskammer verwendet werden, die aus mehreren Abteilen besteht, die untereinander durch Rohre mit Hähnen verbunden sind, so daß in den einzelnen Abteilen ein verschiedener Druck u. ein verschiedener hoher Fl.-Stand eingehalten werden kann. (A. P. 1 805 628 vom 21/8. 1922, aug. 19/5. 1931.)

DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Frank A. Apgar, Hammond, V. St. A., *Raffination von Crackdestillaten*. Man leitet die Crackprodd. in der Dampfphase zuerst in einen Skrubber, in dem Teer- u. Asphaltstoffe zurückgehalten werden, u. darauf durch einen Dest.-Turm, in dem höher als Gasolin sd. Fraktionen kondensiert werden. Die Gasolindämpfe werden durch einen mit Absorptionsmitteln, wie Fullererde, beschickten Turm geführt, während gleichzeitig ein Teil des höhersdd. Kondensates als Washöl mit eingeführt wird; wodurch die gebildeten Polymerisate von dem Absorptionsmittel entfernt werden. Danach werden Gasolin u. höher sdd. Anteile durch Dest. getrennt. (A. P. 1 795 067 vom 14/9. 1928, aug. 3/3. 1931.)

DERSIN.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: Paul Johnson Carlisle, Niagara Falls, V. St. A., *Raffination von Crackgasolin und Destillationsbenzin*. Die KW-stoffe werden in Dampfform in eine Dest.-Kolonne eingeführt, in die von oben eine Suspension von fein verteiltem Alkalimetall in Mineralöl in solchem Ausmaße herunterfließt, daß das Metall verbraucht ist, ehe es den unteren Teil der Kolonne erreicht. Das Raffinat verläßt die Kolonne in Dampfform, während die hochsdd. Anteile mit den Resten des Raffinationsmittels unten abgezogen werden. (A. P. 1 801 412 vom 25/11. 1927, aug. 21/4. 1931.)

DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: Frank A. Howard, Elizabeth, und Nathaniel E. Loomis, Westfield, *Raffination von Gasolin*. Das dampfförmige KW-stoffgemisch wird der partiellen Kondensation unter erhöhtem Druck unterworfen, so daß zuerst ein Kondensat erhalten wird, das der chem. Nachbehandlung bedarf u. darauf ein 2. Kondensat, das bis 350° F sd., erhalten wird, das frei von normaler Weise gasförmigen KW-stoffen ist u. der chem. Nachbehandlung nicht mehr bedarf. Das chem. nachbehandelte 1. Kondensat u. das 2. Kondensat werden gemischt. (A. P. 1 797 145 vom 25/10. 1927, aug. 17/3. 1931.)

DERSIN.

Standard Oil Co. of New York, New York, *Entfärbung und Stabilisierung von leichten Petroleumdestillaten, wie Kerosin und Gasolin*. Das zu behandelnde Destillat wird mit geringen Mengen von hydroxylierten aromat. KW-stoffen oder anderen Stoffen verührt u. stehen gelassen, z. B. mit Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Oxhydrochinon, Phloroglucin, Naphthole, Thioharnstoff u. seine Derivv. wie Thio-

carbanilid, aromatisiert. Amine, wie *Phenylendiamin*, *Phenylhydrazin*, *Oxalsäure*, *Zinnoleat*, *Na-Methylat*, *SnCl₂*. Falls die zuzusetzenden Stoffe fest sind, sollen sie in einem geeigneten Lösungsm., z. B. aliphatischen Alkoholen, gelöst werden. (E. P. 348 011 vom 29/10. 1929, ausg. 4/6. 1931. A. Prior. 29/10. 1928.)
DERSIN.

Standard Oil Comp., Whiting, Indiana, übersetzt von: **Roger D. Hunneman**, Chicago, **Francis M. Rogers**, Whiting, und **Robert E. Wilson**, Chicago, *Destillation von Petroleumrückstandsölen*. Von einer Dest.-Anlage kommendes h. Öl wird mit überhitztem W.-Dampf in einer Rohrschlange auf 700—760° F erhitzt u. dann durch ein Ventil in einen unter einem Vakuum von 25—75 mm Hg stehenden Verdampfer geleitet. Die W.-Dampfmenge wird so bemessen, daß der Partialdruck des Öles nicht mehr als 2—10 mm Hg beträgt. In dem Verdampfer tritt eine Scheidung von nicht dampfförmig gewordenem u. fl. gebliebenem Öl ein, das Öl fließt ab, das Öl- u. W.-Dampfgemisch wird abgeleitet u. später durch fraktionierte Kondensation getrennt. (A. P. 1 791 209 vom 1/4. 1925, ausg. 3/2. 1931.)
DERSIN.

Standard Oil Development Co., übersetzt von: **Herbert G. M. Fischer**, Westfield, V. St. A., *Aufarbeitung schwefelhaltiger Ölrückstände*. Alkylpolysulfide enthaltende Ölrückstände, die bei der Behandlung von Ölen mit S u. anschließender Vakuumdest. erhalten wurden, werden unter Druck durch eine auf etwa 500° F erhitzte Rohrschlange geleitet. Dadurch erhält man *H₂S* u. niedrig sd. S-haltige KW-stoffe. (A. P. 1 795 278 vom 25/8. 1927, ausg. 3/3. 1931.)
DERSIN.

National Refining Co., Cleveland, übersetzt von: **Horace B. Setzler** und **Mert C. Mc Donald**, Coffeyville, V. St. A., *Abscheidung von Paraffin aus Mineralölen*. Man kühlt das Öl durch Kühlung mit Kühlsole auf Temp. von 30—40° F ab u. läßt auf das Öl konz. *H₂SO₄* unter Rühren einwirken. Der gebildete Säureschlamm reißt das amorphe Paraffin beim Absitzen mit nieder. Man kann je nach Art des Öles auch Oleum mit 5—50% *SO₃* anwenden. (A. P. 1 791 329 vom 27/10. 1921, ausg. 3/2. 1931.)
DERSIN.

Texas Co., New York, übersetzt von: **Robert E. Manley**, Port Arthur, V. St. A., *Gewinnung von festem Paraffin aus Schmierölfractionen*. Man mischt das h. Öl mit einer fremden Ölfraction von Naphthenbasis u. einem höheren Kp. als Kerosinöl u. dest. in einer Kolonne im Vakuum zusammen mit dem Fremddöl das Weichparaffin ab, während Reste von Hartparaffin durch Tiefkühlung aus dem Öl entfernt werden. (A. P. 1 792 234 vom 15/4. 1927, ausg. 10/2. 1931.)
DERSIN.

Josiah Chatfield, Cleveland, übersetzt von: **Harry T. Bennett**, **Howard B. Beckley** und **Le Roy G. Story**, Tulsa, V. St. A., *Schmieröl*. Zur Herst. eines Öles mit niedrigem Stockpunkt u. hoher Viskosität versetzt man ein geeignetes Mineralöl mit etwa 4% *Rinderklauenöl* u. etwa 1% *Aluminiumstearat*. (A. P. 1 806 734 vom 29/3. 1926, ausg. 26/5. 1931.)
DERSIN.

Josiah Chatfield, übersetzt von: **Harry T. Bennett** und **Le Roy G. Story**, Tulsa, V. St. A., *Schmieröl*. Zur Herst. eines Öles mit niedrigem Stockpunkt erhitzt man ein Paraffin enthaltendes Mineralöldestillat auf 150—180° F, mischt dazu 0,05—0,3% Seife, z. B. *Aluminiumstearat*, u. löst in der Mischung ein Stabilisierungsmittel, z. B. 0,05—0,2% *Benzylalkohol*, *Cyclohexanol*, *Glycerin* oder *Benzylacetat*. (A. P. 1 806 735 vom 24/10. 1927, ausg. 26/5. 1931.)
DERSIN.

Texas Pacific Coal & Oil Co., übersetzt von: **Erwin R. Lederer**, Fort Worth, Texas, *Gewinnung eines Motorschmieröles aus Rohparaffinöl*, z. B. Ranger crude, wie es in Eastland u. Stephens Counties im Staate Texas gewonnen wird, durch Behandlung mit *H₂SO₄* bei 115—125° F, Entfernung des Säureschlammes, Absitzenlassen des restlichen Säureschlammes, Behandlung des Öles mit Ton bei 420° F u. Verdünnen des auf 135° F abgekühlten Öles mit Naphtha, worauf von Ton etc. abfiltriert wird. Nach weiterem Verdünnen mit Naphtha wird das Öl von dem ausgeschiedenen Wachs abgeschleudert u. das Verdünnungsmittel abdestilliert. (A. P. 1 803 941 vom 5/3. 1929, ausg. 5/5. 1931.)
M. F. MÜLLER.

Carbone Pur et ses Applications, Paris, *Brennstoff für Motoren*. Man stellt einen feinpulverigen C aus Holzkohle her, indem man diese äußerst fein pulvert u. zuerst mit *NaOH*-Lsg. auskocht, mit W. wäscht, mit *HNO₃* auskocht, mit W. wäscht u. ausglüht. Dieser C wird mit festen, fl. oder gasförmigen Brennstoffen, z. B. fl. KW-stoffen, *Naphthalin*, *Anthracen*, *H₂*, *Wassergas*, *CH₄*, *Leuchtgas*, gemischt u. als Brennstoff für Motoren, z. B. Dieselmotoren, verwendet. (Schwz. P. 144 531 vom 16/7. 1929, ausg. 16/3. 1931. E. Prior. 17/7. 1928.)
DERSIN.

Frank Joe Koblitz, Rom, *Motortreibmittel*. Zu Bzn. soll zur Verhinderung des Klopfens eine Mischung von (in Teilen) 15 Anilin, 3 Anthracen, 5 Campher, 5 Ricinusöl, 10 Naphthalin, 12 Tetrahydronaphthalin, 6 Dekahydronaphthalin, 8 Hexahydronaphthalin, 1 Nitronaphthalin, 1 Pikrinsäure, 10 Ä. u. 5 Kresol in einer Menge von 1–5% zugesetzt werden. Man kann ferner noch Aceton, Monochlornaphthalin, Acrolein, Hydrochinon u. Benzoesäure zusetzen. (E. P. 347 132 vom 22/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) DERSIN.

Joseph Escaffre, Frankreich, *Verbrennung von Schwerölen in Motoren*. Um Schweröle, z. B. Rohpetroleum, Teeröle, fette Öle, Naphthalin u. dergl., ohne Verwendung von Kompressoren im Motor mit Luft u. elektr. Zündung verbrennen zu können, werden die Öle durch die h. Abgase des Motors vorerhitzt, d. h. verflüssigt u. verdampft u. über katalyt. wirksame Metallpsäure geleitet, dadurch aufgespalten u. darauf verbrannt. Zur Ingangsetzung des Motors dienen zunächst leichte Öle. (18 Zeichnungen.) (F. P. 701 163 vom 12/8. 1930, ausg. 12/3. 1931.) DERSIN.

Fuel Research Board, Technical papers. 31. Sulphur compounds in water-gas and their removal. London: H. M. S. O. 1931. 9 d. net.

O. Stutzer, Erdöl. Allg. Erdölgeologie u. Überblick über d. Geologie d. Erdölfelder Europas. Berlin: Borntraeger 1931. (XVI, 628 S.) 4°. = Stutzer: Die wichtigsten Lagerstätten d. „Nicht-Erze“. [3] M. 60.—; geb. M. 62.—.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

M. Bergmann, *Einige Fragen der Häutekonservierung*. Vf. erörtert die Gewöhnung vieler Mikroorganismen an einen Kochsalzgeh. des Nährbodens u. den Einfluß von Zusätzen zum Konservierungssalz. Die Verwendung von Na₂SO₄ als Zusatz hält Vf. für unratsam, weil seine Löslichkeit stark von der Temp. abhängt. Durch Krystallisationen innerhalb der Haut könnten Verzerrungen u. Verletzungen des Gewebes eintreten. Sodazusatz hemmt wohl die Bakterienflora der Salzflecken, fördert aber verschiedene Bakterienstämme des Rotwerdens u. kann zu einer Verfilzung der Fasern führen. Nach Ansicht des Vfs. dürften die Stippen, insbesondere die Salzstippen, die bisher für einen Krystallisations- oder einen Fäulnissschaden gehalten wurden, nicht erst während der Konservierung oder in der Wasserwerkstatt hervorgerufen werden, sondern sind vermutlich auf eine Hautkrankheit des lebenden Tieres zurückzuführen. (Gerber 56. 55–56. 65–67. 25/4. 1930.) GIERTH.

N. W. Belowa, *Über Nephelingerbung*. Die bei Einw. von Säuren auf Nephelin entstehenden Sole versuchte Vf. zur Kieselsäureschutzgerbung anzuwenden. Die bei unmittelbarer Auflsg. des Nephelins in Säuren entstehenden, wenig beständigen Sole ergaben keine Resultate; als diese aber mit NaCl stabilisiert waren, wurden voll befriedigende Gerbefekte erzielt. Die Blöße nimmt (berechnet nach dem SiO₂-Geh.) 5–6% Nephelin auf u. verwandelt sich in rein weißes Leder. Das nephelingegebte Leder nimmt kein Cr auf, während chromgegerbtes Leder im Nephelinbad allmählich das Cr gegen Nephelin austauscht. Dagegen vermag nephelingegebtes Leder noch die volle Menge pflanzlicher Gerbstoffe aufzunehmen. Im Gegensatz zum Kieselsäuresol verbindet sich das Nephelinsol nicht mit den NH₂-, sondern mit den Carbonylgruppen des Kollagens. (Bull. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] 1931. 315–18.) SCHÖNFELD.

—, *Das Gerben von Schaffellen*. Einige Punkte der neuzeitlichen Schaffell-Faßgerbung werden behandelt: Fettextraktion u. Gewinnung, Nachpickeln oder Neutralisation des Pickels, Sumachgerbung, Zusatz synthet. Gerbstoffe u. Gerbung mit anderen Gerbstoffen. (Hide and Leather 81. Nr. 15. 17. 28. 11/4. 1931.) GIERTH.

—, *Die Gerbung von Eidechsenhäuten*. Kurze Anweisung für die Herst. von Eidechsenleder. Es sind Vorschriften für Alaun-, Sumach- u. kombinierte Gerbungen angeführt. (Hide and Leather 81. Nr. 19. 17. 9/5. 1931.) GIERTH.

A. Guthrie, *Flecken auf in Madras gegerbten Häuten und Fellen*. Gegerbte Häute u. Kalbfelle wiesen nach der Versendung dunkelgefärbte Flecken auf, die sich mitunter über die ganze Narbenoberfläche erstreckten. Der dunkle Farbstoff lagerte fast ausschließlich in den Poren, in denen die Haare gesessen hatten. Bei der Unters. wurde festgestellt, daß die Flecken durch Aspergillus niger verursacht waren. Wurden fleckige u. unverdorben Lederstücke angefeuchtet u. in feuchter Luft aufbewahrt, so entwickelte sich auf den fleckigen Proben ein weitaus stärkeres Schimmelpilzwachstum als auf den unverdorbenen. Die Ursache des Schadens wird darauf zurückgeführt,

daß die Leder vor der Versendung infolge einer Regenperiode nicht genügend getrocknet waren. Zur Vermeidung des Schadens empfiehlt Vf., den Narben vor dem Trocknen mit einer 2—4%ig. Formalinlg. abzureiben. (Leather World 23. 374—75. 14/5. 1931. Madras, Leather Trades Inst.) GIERTH.

L. Keigueloukis, *Herstellung von Schlangenleder*. Vf. gibt Anweisungen für die Herst. von Schlangenleder von der Rohware bis zum Fertigfabrikat. An Gerbarten sind Sumachgerbung u. Weißgerbung angeführt. (Ledertechn. Rdsch. 23. 45—48. Mai 1931.) GIERTH.

R. O. Page und **A. W. Page**, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Farbe von vegetabilisch gegerbtem Leder*. Die Farbe von mit Kastanienrinden- oder Akazienrindenextrakt gegerbtem Leder ist eine Funktion des pH ; sie steigt zunächst zu einem Maximum bei $pH = 2$, fällt zu einem Minimum bei $pH = ca. 5$ u. steigt wieder scharf bei $pH = 8—9$. Die Farbänderung ist auf die unmittelbare Einw. der Gerblsgg. verschiedener pH auf die Haut u. nicht auf die Verb. der Hautsubstanz mit Tannin zurückzuführen. (Ind. engin. Chem. 21. 584—85. 1929.) SCHÖNFELD.

F. v. Artus, *Lederappreturen und Dressings*. Zusammenstellung geeigneter Vorschriften. (Seifensieder-Ztg. 58. 315—17. 7/5. 1931. Frankfurt a. M.) SCHÖNFELD.

F. v. Artus, *Lederschwärzen als wichtige Hilfsmittel in der Schuhindustrie*. Vorschriften für Wasserschwärzen, verschiedene Schnellschwärzen u. die verwendeten Rohstoffe. (Seifensieder-Ztg. 58. 333—34. 14/5. 1931.) SCHÖNFELD.

F. v. Artus, *Die wichtigsten Wachskombinationen für den Schuh- und Lederausputz*. Angaben über Zus. u. Herst. von Polierwachsen. (Seifensieder-Ztg. 58. 347—49. 21/5. 1931.) SCHÖNFELD.

N. N. Koschewnikow, U. S. S. R., *Verfahren zum Enthaaren von Häuten*. Die Häute werden zunächst mit einer Lsg. aus NH_3 u. hydrolysierten Eiweißstoffen u. darauf in üblicher Weise mit Na_2S u. $Ca(OH)_2$ behandelt. (Russ. P. 16 810 vom 11/12. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

M. I. Bojarski, U. S. S. R., *Verfahren zum Enthaaren von Häuten*. Die Enthaarung erfolgt mittels einer Kalklg., der die Prodd. der trockenen Dest. eiweißhaltiger Stoffe, wie z. B. von Lederabfällen, zugesetzt sind. (Russ. P. 16 811 vom 3/1. 1929, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Enthaaren und Beizen von Häuten und Fellen*. Die geweichten Häute werden mit pflanzlichen Enzymen, insbesondere Papain, in Bädern unterhalb 40° u. einer pH -Zahl von 6,7—12 bei Ggw. oder Abwesenheit von anderen proteolyt. Enzymen behandelt. Ebenso können die Häute mit einer Lsg. von Salzen des Ammoniums, der Alkalien oder Erdalkalien vorbehandelt oder die Einw. der Enzyme kann in Ggw. der genannten Salze vorgenommen werden. Ferner kann die Vorbehandlung an Stelle von Alkalien mit schwachen Säuren, gegebenenfalls in Ggw. von Salzen ausgeführt werden. — Z. B. werden gesalzene Kalbfelle 36 Stdn. gewässert, hierauf mit einer wss. Lsg. von Papain, welche für 100 kg Haut 5 kg mit HCN aktiv. Papain enthält, u. welche auf $pH = 8$ eingestellt wird, behandelt. Nach 3 Tagen sind die Häute haarreif u. zeigen einen guten Beizeffekt. (E. P. 346 836 vom 18/1. u. 24/2. 1930, ausg. 14/5. 1931.) SEIZ.

P. A. Andrejew, U. S. S. R., *Verfahren zum Neutralisieren von Fellen nach dem Pickeln*. Die Neutralisation erfolgt mit gasförmigem NH_3 , gegebenenfalls unter gleichzeitigem Trocknen der Felle. (Russ. P. 16 812 vom 10/7. 1928, ausg. 30/9. 1930.) RICHT.

Diapofabrik Herbert Krull G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung gerbfertiger Blößen mit Schwefelnatrium*, 1. dad. gek., daß die Äscherung der Häute u. Felle unter gleichzeitiger Verwendung einer oder mehrerer Zuckerarten u. Milchsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Sulfitecelluloseabblauge erfolgt. — 2. dad. gek., daß als Zucker eine Mischung von Glucose u. Maltose verwendet wird. — Gesalzene Rindhäute werden z. B. mit einem Schwödebrei aus 50 Teilen Na_2S (30%ig), 25 Teilen Glucose, 18 Teilen Maltose sowie Kaolin angeschwödet u. kommen nach 6—10 Stdn. in den eigentlichen Äscher. Ferner werden z. B. 100 kg gesalzene Rohware im Faß mit 170% W, 3% eines Gemischs aus 50 Teilen Na_2S (30%ig), 25 Teilen Glucose u. 18 Teilen Maltose bei 27—30° geäschert. Nach 10 Min. Laufdauer setzt man noch 0,4—0,65% Milchsäure zu. (D. R. P. 524 210 Kl. 28a vom 29/1. 1929, ausg. 4/5. 1931.) SEIZ.