

Chemisches Zentralblatt.

1934 Band I.

Nr. 25.

20. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. S. van Klooster, *Einfacher Versuch zum Phasengleichgewicht*. Beschreibung eines einfachen, aus Kolben u. graduiertem Rohr mit Glaskugeln bestehenden App. zur Demonstration des Phasengleichgewichtes des Systems W.-Ä. (J. chem. Educat. 10. 438—39. 1933. Troy, New York, Rensselaer, Polytechn. Inst.) GROSZFELD.

William B. Sanford, *Elektrischer Ofen zur Calciumcarbidherstellung*. Beschreibung u. Zeichnung eines einfachen von Chemischülern gebauten Lichtbogen-Ofens. Über Einzelheiten vgl. Original. (J. chem. Educat. 10. 420. New York, Savona Central School.) GROSZFELD.

F. E. Brown, *Molekular- und Atomgewichte*. Vf. betont gegenüber der in vielen Lehrbüchern gegebenen Darst. der Mol.- u. At.-Geww. als „relativ“, daß diese größere Realität u. höheren absol. Wert besitzen als die in irgendeinem mehr oder weniger willkürlich gewählten Gewichtssystem ausgedrückten „absol.“ Gewichte. Die Grundlagen der Best. von At.- u. Mol.-Geww. werden erläutert. (J. chem. Educat. 10. 308—09. 1933. Ames, Iowa State College.) R. K. MÜLLER.

Gilbert N. Lewis und Philip W. Schutz, *Der Dampfdruck von flüssigem und festem Deutocyanwasserstoff*. Der große Unterschied im Dampfdruck zwischen Hydro- u. Deutoform von Verbb. wie W. u. NH_3 ist fast ausschließlich auf die größere Festigkeit der H^2 -Bindung im Vergleich zur H^1 -Bindung zurückzuführen. Messungen an fl. Cyanwasserstoff u. fl. Deutocyanwasserstoff bestätigten diese Hypothese. Die Dampfdrucke der festen Verbb. wurden ebenfalls gemessen. Für die Dampfdrucke gelten folgende Gleichungen:

$$\text{H}^1\text{CN fl. } \log_{10} p = 7,795 - (1467/T)$$

$$\text{H}^1\text{CN fest } \log_{10} p = 9,372 - (1877/T)$$

$$\text{H}^2\text{CN fl. } \log_{10} p = 7,695 - (1440/T) - (175/T^2)$$

$$\text{H}^2\text{CN fest } \log_{10} p = 9,476 - (1907/T)$$

Aus den Gleichungen ergibt sich für $\text{F. H}^1\text{CN}$ 259°K u. für $\text{F. H}^2\text{CN}$ 261° K. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1002. 5/4. 1934. Berkeley, California, Univ.) CORTE.

Gilbert N. Lewis und Philip W. Schutz, *Die Dissoziationskonstante der Deutessigsäure*. Messung der Leitfähigkeit von Deutessigsäure in schwerem W. (97% H_2O) bei 25° ergab eine Dissoziationskonstante von $0,59 \times 10^{-5}$, doch war das schwere W. verunreinigt u. hatte selbst eine spezif. Leitfähigkeit von $2,3 \times 10^{-5}$. Wird die gesamte Leitfähigkeit des W. von der der Säure abgezogen, so wird die Dissoziationskonstante 20% niedriger, ist also immer noch nur $\frac{1}{3}$ so groß wie die von Essigsäure in gewöhnlichem W. ($1,84 \times 10^{-5}$), worin sich wieder zeigt, wieviel fester ein Deuton durch ein Elektronenpaar eines anderen Atoms gehalten wird, als ein Proton; denn wenn auch die Dissoziation einer organ. Säure eine Addition von Lösungsm.-Molekeln an die undissoziierte Säure u. die Ionen in sich schließt, so ist die Haupterscheinung dennoch die Lösung von H^{1+} bzw. H^{2+} von einem Elektronenpaar eines Carboxyl-O-atoms. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1002—03. 5/4. 1934. Berkeley, California, Univ.) CORTE.

Josef V. Tamchyna, *Beitrag zur Kenntnis der Entstehung von Komplexen und Adsorptionserscheinungen in der analytischen Chemie*. Übersicht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 28. 7—10. 10/1. 1934.) MAUTNER.

Arno Müller, *Über die Konstitution der homogenen Säuren und die Beeinflussung ihrer Acidität durch Lösungsmittel. Nach Versuchen mit Indicatoren*. Der Aciditätsgrad von in verschiedenen organ. Lösungsm. l. Säuren kann mit Hilfe von Indicatoren bestimmt werden. Als solche wurden benutzt: Dimethylgelb (p-Dimethylaminoazobenzol) in wss. u. alkal. Lsg. gelb in azoide Form; selbst stark bas., daher bildet es mit schwachen Säuren noch stabile chinoid rote Salze; ferner wurden als Indicatoren für einzelne Vers. verwandt: Dianisalacetone, Dianisalcyclohexanon u. p,p'-Tetramethyldiamidobenzhydrol. — Die genau gewogene u. sorgfältig getrocknete Säure

wurde dann mit dem jeweiligen Lösungsm. unter Zusatz von 0,01% Dimethylgelb bis zum Farbumschlag titriert; die Konz., bei der das Salz in die freie gelbe azoid gebaute Farbbase übergegangen ist, wird als Inaktivierungsgrenze bezeichnet. Nach dem Verh. der Chloressigsäure in einer Anzahl Lösungsmm. lassen sich diese in 4 Gruppen einteilen, nämlich 1. nicht oder nur schwach aktivierende, 2. mäßig, 3. beträchtlich, 4. stark aktivierende Lösungsmm. KW-Stoffe z. B. inaktivieren nicht; sobald aber eine oder mehrere olefin. Bindungen eingeführt werden, beträchtlich: $C_2H_{12} < C_2H_4 < C_2H_5CH : CHCH_3$; Alkohole inaktivieren nach der Reihe: $CH_3OH < C_2H_5OH < iso-C_3H_7OH$; Ester, die einfachen Glieder der Acetale, Ketone u. Äther aktivieren stark. — Die Halogenessigsäuren, mit Ausnahme der Monochloressigsäure, enthalten viel akt. reagierende Acidiumsalze. — Essigsäure u. ihre Homologen sind homogene Pseudosäuren von verschieden großer Assoziation. — Die aliph. u. arom. Mono- u. Polycarbon-säuren sind im allgemeinen assoziierte Pseudosäuren, mit Ausnahme der W.-freien Oxalsäure. Einführung von Halogen oder Acetylenbindung bewirkt starke Aktivität. — Aliph. u. arom. Oxyssäuren sind durch innere Salzbdg. komplexartig gebundene Pseudosäuren. — Die einfachen Sulfonsäuren sind homogen u. in Lsg. stark akt. u. im hohen Grade zur Solvat- bzw. Oxoniumsalzbdg. befähigt. Die Amidosulfonsäuren zeigen analoges Verh. wie die Oxyssäuren. — Die anorgan. Säuren verhalten sich verschieden; die stärkste Perchlorsäure bleibt auch gegen Indicatoren stets akt., während die in wss. Lsg. ebenfalls sehr saure HNO_3 durch Ä. völlig inakt. gegen Indicatoren wird. — Die einfachen komplexen Säuren u. die Heteropolysäuren sind im festen Zustand, sofern sie sich nicht zers., sehr stark akt. — Die sauren Salze sind je nach der Natur der Säuren im festen Zustand inakt. oder schwach akt. — Die primär bei schwachen Säuren anzunehmende isomerisierende Wrkg. des Diazoestigesters wurde bewiesen. — Das Inaktivierungsvermögen der Lösungsmm. ist einerseits abhängig von der Natur der Säuren, andererseits von dem Vorhandensein gewisser Restaffinitäten der Medien, wobei die sauerstoffhaltigen, wie Cineol, Ä. u. Acetal, an 1. Stelle stehen. — Acidiumsalzreihe Säuren bilden in Lsgg. Solvate von verschiedener Stabilität. Solche sind z. B. die Ätherate starker Säuren, die Cineolverbb. der Oxalsäure, Phosphorsäure u. der Tri- u. Dichloressigsäure. — Es wurde bestätigt, daß starke Säuren mit Ä. u. Ä. echte Oxoniumsalze oder Acidiumsolvate bilden, mittelstarke u. schwache Säuren dagegen inakt. reagierende „Neutro-Solvate“. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 113—53. 24/3. 1934. Leipzig, Chem. Inst. d. Univ., u. Genf.)

REUSCH.

Stanislav Škramovský, Richard Forster und Gustav F. Hüttig, *Die Kinetik der Entwässerung von Kupfersulfatpentahydrat in der Abhängigkeit von dessen Darstellungsart und Belichtung. (Aktive Oxyde und Oxyhydrate. 71. Mitt.)* (70. vgl. C. 1934. I. 3431; 73. vgl. C. 1934. I. 3432.) Es wird die ŠKRAMOVSKÝsche Apparatur beschrieben, welche die Gewichtsänderungen, die ein Körper bei konstanter oder bei konstant ansteigender Temp. erleidet, mit Hilfe eines an die gedämpfte Waage angebrachten Reflexionsspiegels automat. in der Abhängigkeit von der Zeit registriert. Für den Rk.-Verlauf $XY_{fest} \rightarrow X_{fest} + Y_{gas}$ werden die Grundtypen (Rk. erster, zwei Drittel, ein Drittel u. nullter Ordnung) in bezug auf die ihnen zugrunde liegenden Vorgänge u. ihre Abhängigkeit von der Größe der Einwaage, der Größe der Teilchen, der Form des Wägeggläschens u. der Geschwindigkeit des über die Substanz strömenden Gases dargelegt. Die vorliegenden, an Kupfersulfatpentahydrat ausgeführten Entwässerungen wurden meist bei 70° ausgeführt, indem über die in einem zylindr. Gefäß ($d = 1,5$ cm) eingewogene Substanz Stickstoff mit dem Partialwasserdampfdruck 7,6 mm mit einer Geschwindigkeit von 8 l pro Stde. strömte. Bei keinem der Vers. ist der Einfluß einer Gegenrk. (Wiederbewässerung) nachweisbar. Der Entwässerungsverlauf ist unabhängig von dem Dispersitätsgrad der Einwaage. Die die W.-Abgabe in der Abhängigkeit von der Zeit kennzeichnenden Kurven sind in den komplikationsfreien Teilen gerade Linien, deren Tangenten des Neigungswinkels mit der Zeitachse proportional der Größe der Einwaage u. dem Umfang des Verdampfungsgefäßes sind. Von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit ab bewirkt eine weitere Erhöhung derselben keine weitere Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit. Es liegt eine typ. Rk. nullter Ordnung vor. Ein aus W. auskristallisiertes Pentahydrat entwässert sich auch bei konstanter Temp. zunächst zum Trihydrat, welches dann erst nach einiger Zeit, nachdem sich Monohydratkeime gebildet haben, seinen Zerfall zum Monohydrat beginnt. Die Dauer der Haltezeit bei dem Trihydrat wird sowohl durch Steigerung der Entwässerungstemp., als auch durch einen Zusatz von Monohydrat vermindert. Ebenso ist diese Dauer gering bei dem aus Schwefelsäure auskristallisierten Pentahydrat,

während ein aus Alkohol auskristallisiertes Pentahydrat unter allen Umständen sofort zum Monohydrat zerfällt. Ein Zusatz von Monohydrat erhöht die zum Monohydrat führenden, ein Zusatz von Trihydrat die zum Trihydrat führenden Zerfallsgeschwindigkeiten. Die Wrkg. dieser Zusätze hängt ab von ihrem Alterungsgrad. Werden die aus Alkohol auskristallisierten Pentahydrate vor der Entwässerung dem Lichte ausgesetzt, so nähert sich, je nach der Dauer der Belichtung ihre Entwässerungscharakteristik immer mehr der den aus W. auskristallisierten. Das $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ u. das $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ zeigen bei der Entwässerung eine lange Haltezeit bei der Zus. $Me_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (im Original Druckfehler!), wodurch die Existenz solcher Verb. bewiesen ist. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß dem aus W. auskristallisierten Kupfersulfatpentahydrat die Konst. $[Cu(H_2O)_4][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2(H_2O)_4]$, dem aus Alkohol auskristallisierten hingegen die Konst. $[Cu(H_2O)_8][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2]$ zukommt. (Z. physik. Chem. Abt. B. 25. 1—26. April 1934. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch., Inst. f. anorg. u. analyt. Chem.)

ROSENKRANZ.

A. B. Mlodsejewski, *Die singulären Punkte von Schmelzkurven*. Es wird gezeigt, daß, obwohl die geometr. Methode von VAN RIJN VAN ALKEMADE u. ROOZEBOOM zur Best. von singulären Punkten auf Schmelzkurven nicht anwendbar ist, die analyt. Entw. dieser Methode, verbunden mit der VAN LAARSCHEN Theorie, zu den singulären Punkten führen kann. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] 6. 5—12. 1933. Moskau, Univ., Physikal. Inst.)

KLEVER.

A. B. Mlodsejewski, *Die Schmelzkurven von festen Lösungen im Falle der Bildung von chemischen Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Mathemat. Ableitungen. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] 6. 13—20. 1933. Moskau.)

KLEVER.

Robert Schwarz und **Gertrude Elstner**, *Beiträge zur Chemie des Germaniums*. 15. Mitt. *Das Zustandsdiagramm Germanium-Kupfer*. (14. vgl. C. 1934. I. 1298.) Bei 600° mit H_2 vorreduziert u. dann bei 1000° im elektr. Ofen in H_2 -Atmosphäre zusammengeschmolzenes Ge von 99,8% wurde mit reinem (99,9%) Cu versetzt u. der therm. Analyse unterworfen. F. von Ge wurde zu 940° gefunden. Als einzige Verb. bildet sich bei 700° Cu_3Ge aus den gesätt., etwa 24,5% Ge enthaltenden γ -Mischkristallen u. Schmelze; es liegt ein verdecktes Maximum vor. Eutektikum bei 650° u. 35 Atom-% Ge. Weitere Einzelheiten u. Diskussion im Original. — Die Farbe der Legierungen ist bis 17% Ge goldgelb, bis 24% Ge gelblich; Cu_3Ge ist silberweiß, hochprozentige Ge-Legierungen sind metall. grauweiß. — HCl greift nicht an, konz. HNO_3 Legierungen bis 25% Ge, darüber hinaus nur noch Königswasser. H_2SO_4 zers. langsam nur beim Kochen. Härte u. Sprödigkeit des Cu wird erhöht, von der Zus. des Cu_3Ge ab können die Proben leicht pulverisiert werden. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 289—97. 7/4. 1934. Frankfurt a. M., Anorgan. Abt. d. Chem. Inst.)

REUSCH.

J. White, **D. D. Howat** und **R. Hay**, *Das binäre System MnO-SiO₂*. Reines MnO schm. bei 1785° . Durch Hinzufügen von SiO_2 wird die Schmelztemp. erniedrigt. Die Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven zeigen bei 1330 — 1340° einen Knick. Bei allen untersuchten Gemischen tritt hier in peritekt. Rk. Dissoziation des Tephroits in eine SiO_2 -reiche Schmelze u. in freies MnO ein. SiO_2 löst sich anscheinend in festem MnO nicht. Bei 37,5% SiO_2 u. 1208° erstarrt die gesamte Schmelze zu einem eutekt. Gemisch von Tephroit ($2MnO \cdot SiO_2$) u. Rhodonit ($MnO \cdot SiO_2$). Zwischen 1270° (u. ca. 42% SiO_2), dem Rhodonitpunkt u. dem eutekt. Punkt dissoziiert Rhodonit unter Bldg. von Tephroit u. freiem SiO_2 . Beim Anwachsen des SiO_2 -Geh. über die Zus. des Manganmonosilicates hinaus werden die Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven immer unübersichtlicher u. damit zugleich die Best. der Liquiduspunkte immer schwieriger u. ungenauer. Bei ungefähr 1540 — 1530° erfolgt, wie aus der starken Wärmeabsorption wahrscheinlich ist, die Umwandlung Cristoballit-Tridymit. Der F. von SiO_2 wird zu 1705° bestimmt. Auch MnO scheint sich in festem SiO_2 nach den erhaltenen Resultaten nicht zu lösen. — Vers.-Ausführung: Die entsprechend gemischten Substanzen werden in Molybdäntiegeln geschmolzen. Dieses Material erwies sich gegenüber den geschmolzenen Massen auch bei den höchsten Vers.-Temp. als sehr widerstandsfähig. Die Reinheit u. Zus. der verschiedenen Schmelzen werden durch chem. u. spektrograph. Best. ermittelt, die festen Phasen mit Hilfe ihrer opt. Eigg. identifiziert. Die ermittelten therm. Daten u. Phasenänderungen werden durch Unterss. mittels eines Hochtemperaturmikroskops kontrolliert. (J. Roy. techn. Coll. 3. 231—40. Jan. 1934.)

E. HOFFMANN.

R. Graham und Hay, *Petrographische Methoden bei Schlackenuntersuchungen*. Vff. berichten über einige opt. Eig. der im Verlauf der Unterss. über das System $MnO \cdot SiO_2$ gewonnenen Schlacken (vgl. vorst. Ref.), die sich zur Identifikation der jeweils vorhandenen Phasen eignen. Bestimmt werden Farbe, Brechungsindex, Pleochroismus, Polarisation u. Auslöschungswinkel. (J. Roy. techn. Coll. 3. 241—43. Jan. 1934.)

E. HOFFMANN.

R. M. Caven, *Die Doppelsulfate $M_2 + SO_4 \cdot M^{++} + SO_4 \cdot n H_2O$* . — Eine Zusammenfassung. Vff. stellt die Löslichkeitsisothermen des Systems $M_2 + SO_4 \cdot M^{++} + SO_4 \cdot n H_2O$ zusammen. Dabei ist $M^+ = Na, K, NH_4$ u. $M^{++} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$. Die Na-Doppelsulfate kristallisieren im allgemeinen mit weniger Krystallwasser als die entsprechenden K- oder NH_4 -Sulfate. Mit dieser niedrigeren Hydratationsstufe verbunden ist eine größere Löslichkeit der Na-Doppelsulfate. Dies ist zugleich eine Ausnahme der allgemeinen Regel, daß mit dem Anwachsen der Atomnummer der einzelnen Elemente einer period. Reihe Hand in Hand geht die Verminderung der Hydratation u. der Löslichkeit ihrer Salze. Es wird auf das Beispiel der gebräuchlichsten Salze der alkal. Erden verwiesen. Es existieren keine Li-Doppelsulfate, Na-Doppelsulfate sind nur innerhalb ganz enger Konz. u. Temp.-Grenzen existenzfähig, während K-Doppelsulfate schon viel u. NH_4 -Doppelsulfate noch etwas mehr beständig sind. (J. Roy. techn. Coll. 3. 218—22. Jan. 1934.)

E. HOFFMANN.

Henry S. van Klooster und Paul A. Balon, *Das ternäre System $KJ \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$ bei 0 und 25°*. In dem Dreistoffsystem $KJ \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$, das Vff. bei 0 u. 25° u. bei den verschiedensten Konz. der einzelnen Komponenten KJ u. PbJ_2 von 0 bis zur Sättigung untersuchten, treten nach Einstellung des Gleichgewichts nur PbJ_2 , $KPbJ_3 \cdot 2 H_2O$ u. KJ als feste Phase auf. Irgendein anderes Doppelsalz existiert nicht. Die Fällung von PbJ_2 auf Zusatz von KJ oder $Pb(NO_3)_2$ zu einer gesätt. PbJ_2 -Lsg. findet sich häufig unter den Beispielen zur Veranschaulichung des Massenwirkungsgesetzes. Vff. zeigen nun, daß ein Zusatz großer Mengen KJ zu gesätt. PbJ_2 -Lsgg. ganz verschiedene Wrkg. hervorruft. Wird nämlich zu einer Lsg. von 85 g PbJ_2 in soviel W., daß sie bei 25° gesätt. ist, KJ zugesetzt, so fällt bei geringen Mengen KJ das PbJ_2 aus. Sobald jedoch 15 g KJ zugefügt sind, erfolgt Lsg. des gesamten Nd. u. endlich nimmt die Lsg. bei noch mehr KJ -Zusatz sogar ungesätt. Charakter an. Als letzte Endstufe entsteht schließlich eine an KJ , aber nicht mehr an PbJ_2 gesätt. Lsg. Es fällt KJ aus. Die für das System $KJ \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$ bei 25° erhaltene Isotherme stimmt mit derjenigen von L. J. BURRAGE (vgl. C. 1926. II. 1727) trotz wesentlicher Verkürzung der Vers.-Dauer gut überein. (J. Amer. chem. Soc. 56. 591—92. März 1934. Troy, N. Y., The Walker Lab. of Rensselaer Polytechnic Inst.)

E. HOFFMANN.

J. C. Ghosh, K. M. Chakravarty und J. B. Bakshi, *Gleichzeitige Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$; $2 CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CO_2 + CH_4$; $CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$; $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$ unter Anwendung von Nickelkatalysatoren mit Verstärkern*. Mit Hilfe eines Ni-Katalysators mit Th-Ce-Oxydverstärker (vgl. C. 1931. II. 3186) werden zwischen 400 u. 490° die Gleichgewichtskonstanten oben genannter Rkk. bestimmt. Ein Gemisch von CO u. H_2 (1 : 1), mit H_2O -Dampf versetzt, wird über den Katalysator geleitet; die Geschwindigkeit wird so bemessen, daß sich die Temp. des Ofens u. des Katalysators nicht ändert. Die Werte von $\log K_p$ aller Rkk. werden berechnet, graph. gemittelt u. in der Tabelle für 400, 430, 450, 471 u. 490° angegeben. — Die erhaltenen Werte werden mit anderen in der Literatur vorhandenen verglichen. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 277—83. 7/4. 1934. Dacca, University, Chemical Laboratory.)

REUSCH.

H. W. Foote und Joseph Fleischer, *Das Gleichgewicht in Systemen, die sich aus Schwefeldioxyd und gewissen organischen Verbindungen zusammensetzen*. Vff. nehmen Dampfdruckmessungen an folgenden Zweistoffsystemen vor: $SO_2 +$ Anilin, $SO_2 +$ Methylanilin, $SO_2 +$ Äthylanilin, $SO_2 +$ Diäthylanilin, $SO_2 +$ Diphenylamin, $SO_2 +$ p-Toluidin, $SO_2 +$ Naphthalin, $SO_2 +$ Diphenyl, $SO_2 +$ Diphenyläther, $SO_2 + \alpha$ -u. β -Naphthol, $SO_2 +$ Äthylenglykol. Die Temp.-Unterschiede liegen im Maximum zwischen -20 u. $+30^\circ$. In diesem Temp.-Intervall existieren feste Additionsverb. zwischen SO_2 u. Anilin: $C_6H_5NH_2 \cdot SO_2$, glänzend gelb, kongruenter F. (unter Luftabschluß) = 65° ; zwischen SO_2 u. Methylanilin: $C_6H_5NHCH_3 \cdot SO_2$ schm. bei ca. 31° kongruent zu einer klaren, orangefarbenen Fl.; zwischen SO_2 u. Äthylanilin: $C_6H_5NH \cdot C_2H_5 \cdot SO_2$, F. nahe bei 29° ; zwischen SO_2 u. p-Toluidin: $C_7H_7NH_2 \cdot SO_2$, glänzend gelb. Alle anderen untersuchten organ. Verb. geben oberhalb -20° keine feste Additionsverb. mit SO_2 . Unterhalb -20° ist nach Vff. mit Sicherheit noch eine feste Additions-

verb. in den Systemen $\text{SO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ u. $\text{SO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu erwarten. Naphthalin u. Diphenyl lösen sich in fl. SO_2 unter grüngelber Färbung auf. α - u. β -Naphthol lösen sich nur spurenweise in fl. SO_2 (orange Lsg.), Diphenyläther dagegen löst sich leicht. Äthylenglykol ist mit fl. SO_2 in jedem Verhältnis mischbar. (J. Amer. chem. Soc. 56. 870—73. 5/4. 1934. New Haven, Conn., The Sterling Chem. Lab. of Yale Univ.)

E. HOFFMANN.

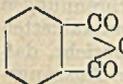
W. J. Nijveld, *Das Schmelzdiagramm des Systems Harnstoff-Diphenylamin*. Im fl. Zustand ist das Entmischungsgebiet im System Harnstoff-Diphenylamin sehr breit (2,5—99,7 Mol.-% Harnstoff) u. fällt mit der Schmelzlinie des Harnstoffs zusammen. Die Temp. des Dreiphasengleichgewichtes ($L_1 + L_2 + S$), die infolge der Zers. des Harnstoffes nicht sehr genau bestimmt werden kann, liegt bei 132° . (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 430—32. 15/3. 1934. Amsterdam, Univ. Labor. f. allgem. u. anorgan. Chem.)

LORENZ.

K. Hrynakowski und **Zb. Kapuściński**, *Das Gleichgewicht in binären und ternären Systemen aus mehrfach nitrierten Verbindungen*. GIUA (Gazz. chim. ital. 45 [1914]. II. 32) hatte die Existenz von Additionsverb. zwischen 1,3-Dinitrobenzol (I), 2,4-Dinitrotoluol (II) u. 2,4,6-Trinitrotoluol (III) angenommen. Aus der therm. Analyse binärer Systeme aus diesen Verb. sowie einer der Verb. u. der Pikrinsäure (IV) ergibt sich jedoch, daß nur einfache Eutektika vorliegen; deren F. u. Zus. (in Klammern: Mol.-% der erstgenannten Komponente): I—II $43,2^\circ$ (47,2%); II—III $45,8^\circ$ (57,5%); I—III $51,0^\circ$ (53,0%); I—IV $62,2^\circ$ (60,0%); II—IV $54,0^\circ$ (71,0%); III—IV $59,0^\circ$ (67,8%). Auch das ternäre System aus I, II u. III enthält nur ein einziges Eutektikum: F. 29° , Zus. 35,0 Mol.-% I, 28,0 Mol.-% II, 37,0 Mol.-% III. Auch in der die therm. Analyse ergänzenden kristallograph. Unters. wird kein Anhaltspunkt für die Existenz einer Verb. gefunden. (Roczniki Chem. 14. 115—24. 15/3. 1934. Posen, Univ., Inst. f. pharm. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

S. E. Vles, *Die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit von Säureanhydriden nach der Anilin-Wassermethode*. I. Die Hydrolyse einiger Anhydride, deren Geh. nach der Anilimethode von MENSCHUTKIN u. WASSLIEF ermittelt wurde, wird bei 25° u. meist auch bei 0° nach der Anilin-Wassermethode untersucht. Ergebnisse:

	Medium	K_{25°	K_0	Temp.-Koeff. für 10°
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	W.	0,1600	0,0267	2,05
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	W.	0,0867	0,0170	1,92
$(\text{nC}_3\text{H}_7\text{CO})_2\text{O}$	W.	0,0517	0,0097	1,95
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	Aceton-W. (1:1)	0,00028	—	—
$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O})_2\text{O}$	W.	—	unmeßbar hoch	—
$\text{H}_2\text{C}-\text{CO}$	W.	0,1591	0,0210	2,25
$\text{H}_2\text{C}-\text{CO}$	Aceton-W. (1:1)	0,0169	—	—
$\text{H}_2\text{C}-\text{CO}$ $\text{H}_2\text{C}-\text{CO}$ $\text{H}_2\text{C}-\text{CO}$	W.	0,1616	0,0254	2,10
	Aceton-W. (1:1)	0,0747	—	—

(Recueil Trav. chim. Pays-Bas. 52 ([4] 14). 809—26. 1082. 15/10. 1933. Leiden, Univ., Organ.-Chem. Labor.)

LORENZ.

H. J. van Opstall, *Die Geschwindigkeiten der Reaktionen von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und von 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin mit aromatischen Aminen*. In Fortführung der Unters. von BLANKSMA u. SCHREINEMACKERS (C. 1933. II. 855) werden die Rkk. von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. -naphthalin mit aromat. Aminen untersucht. Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Rk. von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (im folgenden X). 1. X reagiert am raschesten mit Alkoholaten, langsamer mit aliph. Aminen, am langsamsten mit arom. Aminen. — 2. Wenn im Anilinkern ein H durch Methyl ersetzt wird, dann reagiert die m- u. die p-Verb. rascher als Anilin; o-Toluidin reagiert langsamer als Anilin. — 3. Wenn ein H in der NH_2 -Gruppe des Anilins durch Methyl ersetzt wird, dann ist die Rk.-Geschwindigkeit geringer als bei Anilin. — 4. p-Anisidin u. p-Phenetidin reagieren mit X rascher, o-Anisidin u. o-Phenetidin langsamer als Anilin; o- u. p-Anisidin u. -Phenetidin reagieren rascher als o- u. p-Toluidin. — 5. Die Einführung von Cl oder NO_2 in den Kern, besonders in o-Stellung, setzt die Rk.-Geschwindigkeit beträchtlich herab; o-Chloranilin u. o- u. p-Nitranilin reagieren in alkoh. Lsg. selbst bei 100° nicht mehr mit X. — 6. Acetyl in p-Stellung setzt die Rk.-Geschwindigkeit stark herab. — 7. o- u. p-Aminodiphenyl reagieren mit X viel langsamer als Anilin oder α - oder β -Naphthylamin. — 8. Die Ergebnisse von LINKE (Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 848) bzgl. des Einflusses der Stellung der Substituenten CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , Cl, NO_2 werden bestätigt.

Allgemein: Die Beziehungen zwischen den Rk.-Geschwindigkeiten von o-, m- u. p-Verb. sind nicht konstant, sondern hängen vom Substituenten ab. Einführung von CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 in den Kern des Anilins übt einen beschleunigenden Einfluß, Einführung von Acetyl, Phenyl, Cl oder NO_2 einen verzögernden Einfluß auf die Rk. des Anilins mit X aus.

b) Rk. von 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (im folgenden Y). Y reagiert mit Aminen viel rascher als X. Der Einfluß der Kernsubstituenten des Anilins auf die Rk.-Geschwindigkeit ist bei Y ähnlich wie bei X. Y reagiert mit Alkoholaten viel rascher als mit arom. Aminen.

Versuche. Konstanten der bimolekularen Rk. der folgenden Aniline mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. (1. Zahl bei 25° , 2. Zahl bei 100°): Anilin 0,0085; 0,2860. p-Toluidin 0,0212; 0,7057. m-Toluidin 0,0109; 0,4248. o-Toluidin —; 0,0295. Methylanilin —; 0,0329. o-Chloranilin —; 0,0000. m-Chloranilin —; 0,0289. p-Chloranilin —; 0,0792. o-Nitranilin —; 0,0000. m-Nitranilin —; 0,00284. p-Nitranilin —; 0,0000. p-Anisidin 0,0819; 0,6718. o-Anisidin —; 0,1656. p-Aminoacetophenon —; 0,0035. p-Phenetidin 0,0857; 2,026. o-Phenetidin —; 0,1872. Piperidin 1,323; rasch. α -Naphthylamin —; 0,020 66. β -Naphthylamin —; 0,1817. o-Aminodiphenyl —; 0,01037. p-Aminodiphenyl —; 0,086 19. — Der Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit für 10° liegt zwischen 1,50 u. 1,63. — Konstanten der bimolekularen Rk. der folgenden Aniline mit 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin bei 25° : Anilin 1,308. p-Toluidin 4,58. m-Toluidin 2,152. o-Toluidin 0,0597. p-Chloranilin 0,2154. p-Anisidin 11,62. p-Phenetidin 18,52.

2,4-Dinitro-2'-methoxydiphenylamin, F. 165° : 2,4-Dinitro-2'-äthoxydiphenylamin, F. 172 — 173° . — 2-Tolyl-2',4'-dinitro- α -naphthylamin, orangegelbe Krystalle, F. 136° . 3-Tolyl-2',4'-dinitro- α -naphthylamin, orangegelbe Blättchen, F. 169° . 4-Methoxyphenyl-2',4'-dinitro- α -naphthylamin, granatrote Krystalle, F. 203 — 204° . 4-Äthoxyphenyl-2',4'- α -naphthylamin, scharlachrote Schuppen, F. 160° . 4-Chlorphenyl-2',4'- α -naphthylamin, schwach orangegelbe Blättchen, F. 209° . — Pikrylchlorid reagiert mit Alkoholaten unmeßbar rasch. Um die Beweglichkeit des Cl in Pikrylchlorid u. in 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol vergleichen zu können, untersucht Vf. die Rk. zwischen Pikrylchlorid u. o-Toluidin; es ergibt sich K_{25° 7,028; schätzungsweise reagiert Pikrylchlorid mit arom. Aminen 28 000 mal rascher als 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 901—11. 15/10. 1933. Leiden, Univ., Organ. Chem. Labor.)

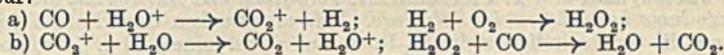
LORENZ.

A. H. W. Aten jun., *Über die Verbrennung von Kohlenmonoxyd*. Verbrennungen sind sicher Kettenrkk., doch kann es sich weder um Energie-, noch um Radikalketten handeln. Gegen die Erklärung, z. B. der CO-O_2 -Rk., durch Energieketten spricht, daß die Energie der gebildeten CO_2 -Moll., selbst wenn sie ausnahmslos auf die Ausgangsstoffe übertragen wird, u. wenn diese ihre Energie nicht vor der Rk. abgeben, nicht genügt, um die Rk. $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ ablaufen zu lassen. Gegen die Erklärung durch Radikalketten ist der wichtigste Einwand, daß in den verbrennenden Mischungen stets oxydierende wie reduzierende Stoffe vorkommen; das Fortbestehen ungebundener Radikale wird dadurch unwahrscheinlich. — Vf. prüft nun die Annahme, daß die Rk. in Ionenketten abläuft. Die Aktivierungswärme kann bei Ionenrkk. gleich Null gesetzt werden. Die Ionenketten können sowohl in oxydierenden wie in reduzierenden

Gasgemischen laufen. — Zur ersten Prüfung der Annahme von Ionenketten benutzt Vf. die Beobachtung von LEWIS (C. 1931. II. 23), daß vielerlei Flammen durch elektr. Felder von einigen 1000 Volt/cm ausgelöscht werden. Beim Auslöschen der Flamme auf diese Weise werden die Ionen durch das Feld aus der Rk.-Zone fortgezogen werden. Die Stärke des elektr. Feldes läßt sich theoret. aus der Forderung größenordnungsmäßig berechnen, daß die Ionen in der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen über einen Weg, der größer als die mittlere freie Weglänge ist, verschoben werden. Für ein Gas von 2000° absol. aus Moll. des Durchmessers $3,2 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet sich dann die Größe des nötigen Potentialgefälles zu 17 400 Volt/cm. Die Ionen werden also durch das Feld zwischen zwei Zusammenstößen etwas weniger weit bewegt als durch die Wärmebewegung.

Vf. macht nun über das Entstehen u. Abbrechen der Ketten einige Annahmen, die von den geläufigen abweichen (vgl. FROST u. ALYEA, C. 1933. II. 3085): Eine Kette bricht mitten im Gas durch die Aufnahme eines Elektrons durch das positive Ion ab. Die Anzahl der freien Elektronen/ccm ist gleich der Anzahl n der positiven Ionen (d. i. der Anzahl der Rk.-Ketten). — Die Aussicht, daß ein Ion ein Elektron bindet, ist proportional der Konz. beider, also proportional n^2 . Die Anzahl der Ketten, die in einer Sekunde verschwinden, ist also in einem Raum, der n -Ketten/ccm enthält, proportional n^2 u. die Lebensdauer einer Kette proportional $1/n$. Schwieriger ist die Erklärung der Entstehung neuer Ketten. Da für die Ionisierung eines Gas-Mol. einige 100 000 cal. nötig sind, kann die Ionisierung nicht durch die Rk.-Wärme erfolgen. Zur Ionisierung eines Gas-Mol. ist der Zusammenstoß zweier noch mit der gesamten Rk.-Wärme behafteten Moll. erforderlich. Wenn $\varphi = 1/\tau$ die Anzahl der Rkk., die in der Sekunde in einer Kette stattfinden, ist, u. wenn die Anzahl der Zusammenstöße eines Mol. in der Sekunde proportional p ist, dann ist die Geschwindigkeit, mit der neue Ketten infolge des Zusammenstoßes zweier Moll. Rk.-Prod. gebildet werden, proportional $(\varphi \cdot n)/p$. Der Einfluß der Temp. u. der Wandeinfluß werden zur Vereinfachung außer Betracht gelassen. — Die Entzündungsgrenze ist durch die Forderung bestimmt, daß die Zahl der sich bildenden Ketten mindestens gleich der Zahl der verschwindenden ist. Schließlich wird die Flammengeschwindigkeit proportional der Zahl der in einer Sekunde pro Mol. umgesetzten Moll. gesetzt; danach hängt also die Flammengeschwindigkeit nicht von der Zahl der Ketten ab, weil die Lebensdauer der Kette abnimmt, wenn die Zahl der Ketten zunimmt.

Es wird nun ein Schema für die Verbrennung von CO unter der Mitwirkung von Gasen u. von W.-Dampf aufgestellt. Ohne Auftreten einer endothermen Stufe läßt sich ein Schema aufstellen; die geringste Wärmezufuhr ist nötig für folgenden Rk.-Verlauf:



Ob die beiden rechtsstehenden Folgerkk. wirklich so ablaufen, spielt für das Verständnis des Flammenverh. keine Rolle. — Der Energieaufwand für die Stufe a) beträgt bei 2000° abs. etwa 30 000 cal., bei 1000° abs. etwa 31 000 cal. (wobei angenommen ist, daß der Unterschied der Ionisationswärmen von CO u. H₂O Temp.-unabhängig ist). Bei Ggw. von genügend W.-Dampf hängt die Flammengeschwindigkeit nur von der Geschwindigkeit der Rk. a) ab; bei geringer W.-Dampf-Konz. spielt auch die Geschwindigkeit der Rk. b) eine Rolle. Die O₂-Konz. hat primär auf die Verbrennung keinen Einfluß, wenn sich die CO-Konz. nicht ändert. — Die Flammengeschwindigkeit v wird bei konst. Druck proportional $1/\tau$ (τ = Zeit zum Durchlaufen eines Kettengliedes), worin $\tau = \tau_a + \tau_b$ (τ_a , τ_b = Zeit für die Umsetzung a bzw. b). Also v proportional $1/(\tau_a + \tau_b)$. Die Zahl der Stöße eines Ions mit einem Mol. in der Sek. sei s (unabhängig vom Ion, vom Mol. u. der Temp.) Dann ist:

$$\frac{1}{\tau_a} = s \text{ CCO} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau_b} = s \text{ CH}_2\text{O}$$

(Konz. in Molen für ein Mol)

$$\tau_a + \tau_b = \frac{1}{s} \left(\frac{1}{\text{CCO}} \cdot e^{+\frac{E}{RT}} + \frac{1}{\text{CH}_2\text{O}} \right)$$

$$\frac{1}{v} \text{ proportional } \left(\frac{1}{\text{CCO}} e^{+\frac{E}{RT}} + \frac{1}{\text{CH}_2\text{O}} \right).$$

Wird E aus einem Diagramm $1/v$ gegen $1/CH_2O$ bestimmt, so ergibt sich $E = 22000$ cal statt 28 000 cal. Bei Berücksichtigung des komplizierten Weges zur Berechnung von E ist die Übereinstimmung befriedigend. — Für die Verbrennungsgrenze gilt:

$$n^2 = \text{Konstante mal } \varphi^2 \cdot n^2 / p^2, \quad \varphi = sCCO \cdot e^{-E/RT}.$$

Die Bedingung für die Grenze ist: $CCO \cdot s^{-E/RT} = \text{Konstante}$, unabhängig von p . Da die Verbrennungsgrenzen tatsächlich aber druckabhängig sind, wird angenommen, daß der Druckeinfluß durch eine bei höherem Druck geringer werdende Wandwrkg. zu erklären ist. Abgesehen davon steht die Gleichung aber im guten Einklang mit dem Experiment. Auch für die Entzündungstemp. gilt: $CCO \cdot e^{-E/RT} = \text{Konstante}$, unabhängig von p . Die Entzündungstemp. ist bei höheren Drucken, bei denen die Wandwrkg. gering ist, unabhängig vom Druck. Die von der Entzündungstemp. des Gemisches $3CO + O_2$ aus mittels obiger Formel berechneten Entzündungstemp. stimmen gut mit den experimentell bestimmten überein. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 269—78. 15/3. 1934. Hilversum.)

LORENZ.

Arthur F. Benton und Richmond T. Bell, *Die Oxydation von Kohlenmonoxyd mit Hilfe eines Silberkatalysators*. Die Oxydation von CO durch Sauerstoff in Gw. von feinverteiltem Silber ist wegen ihrer günstigen Vers.-Eigg., es bilden sich keinerlei störende Rk.-Prodd. u. im wesentlichen wird nur Sauerstoff von dem Ag-Katalysator adsorbiert, zum Studium der Kinetik von Kontaktkatalysen von Vff. herangezogen worden. Zwischen 80 u. 140° ergibt sich: Die Rk.-Geschwindigkeit ist proportional dem CO-Druck u. unabhängig vom CO₂-Druck. Wenn CO im Überschuß vorhanden ist, ist sie auch unabhängig vom O₂-Druck. Bei einem Überschuß von O₂ dagegen ist die spezif. Rk.-Geschwindigkeit, d. i. die Rk.-Geschwindigkeit bezogen auf CO als Einheitsdruck, ungefähr 5-mal so groß als bei einem Überschuß an CO. Die mittlere Aktivierungsenergie beträgt 13,3 kcal. Aus den Adsorptionsmessungen folgt ferner, daß CO nur sehr wenig u. CO₂ überhaupt nicht adsorbiert wird. Die Adsorption von O₂ an Ag erfolgt im Vergleich zur Rk.-Geschwindigkeit langsam, so daß jedes Sauerstoffteilchen, sobald es adsorbiert ist, sofort mit CO reagiert. Die maximale Geschwindigkeit für die Bldg. von Silberoxyd ist verschwindend gering gegenüber der Geschwindigkeit der Adsorption u. noch mehr gegenüber der der katalysierten Rk. Die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff sind groß genug, um durchschnittlich 30—40% der Oberfläche an der Katalyse zu beteiligen. Die beobachteten Rk.-Geschwindigkeiten sind ungefähr 30-mal geringer als die unter der Annahme, daß Rk. bei jedem Zusammenstoß von CO mit adsorbiertem Sauerstoff eintritt, wenn nur die Gesamtenergie die Aktivierungsenergie überschreitet, berechneten. (J. Amer. chem. Soc. 56. 501—05. März 1934. Univ., Virginia, COBBS Chem. Lab.)

E. HOFFMANN.

K. Jableczynski und T. Pierzchalski, *Vergiftung und Aktivierung des Aluminiums und Cadmiums beim Lösen in Salzsäure*. Vff. untersuchen den Einfluß von Zusatzstoffen auf die Geschwindigkeit der H₂-Entw. aus chem. reinem Al u. Cd von bestimmter Oberfläche in 1,4- bzw. 7-n. HCl (vgl. C. 1932. II. 2142). Die Vergiftung des Al durch KCNS mit zunehmender Konz. durchläuft ein Maximum, das dadurch erklärt werden kann, daß die Lsg. des Al in HCl in 3 Stufen, vom 1- bis zum 3-wertigen Al, verläuft; eine Phase wird vergiftet, die andere aktiviert, bei niederen Konz. ist die eine Wrkg. bevorzugt, bei der höheren die zweite. Al wird ferner durch Thioharnstoff stark, durch KCN u. J allmählich vergiftet; stark aktivierend wirken H₂S u. CS₂, allmählich KCl, K₂SO₄, desgleichen AlCl₃ oder FeCl₃; ohne Einfluß bleibt Harnstoff. Cd wird durch KCNS, Thioharnstoff u. J aktiviert; beim KCNS durchläuft die Aktivierung ein Maximum, die Lsg. des Cd in HCl dürfte daher in 2 Stufen erfolgen; ohne Einfluß bleibt Harnstoff u. KCN. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 298—304. 7/4. 1934. Warschau, Univ., Inst. f. anorgan. Chem.)

REUSCH.

Jitsusaburo Sameshima und Hachiro Hemmi, *Sorption von Gas durch Mineralen*. IV. *Zeolithe und Bentonite*. (III. vgl. C. 1931. II. 3449.) In Fortführung der früheren Verss. wird die Sorption von NH₃, CO₂, SO₂, C₂H₂, O₂ u. H₂ bei 25° u. n. Druck durch verschiedene Silicate (Laumontit, Stilbit, Mordenit, Natrolith, Apophyllit, Analcit, Inesit u. Bentonit, sämtlich entwässert) untersucht. NH₃ wird von den genannten Silicaten mit Ausnahme des Analcits in beträchtlichen Mengen sorbiert. Mordenit sorbiert außer NH₃ noch CO₂, SO₂, C₂H₂ u. O₂, Bentonit noch CO₂ u. SO₂. Aus den sorbierten Gasmengen u. der Form der Sorptionsgeschwindigkeitskurven schließen Vff., daß sich NH₃ mit Laumontit, Stilbit, Natrolith, Apophyllit u. Inesit chem. verbindet. Die Sorption der verschiedenen Gase durch entwässerten Mordenit erfolgt in den Hohlräumen des Krystalles unter Bldg. fester Lsgg.; Mordenit ist also ein Sorbent der

Chabasitklasse. Bentonit ist eines der Sorbentien der Silicagelklasse von amorpher oder mikrokristalliner Struktur. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 27—41. Jan. 1934. Tokyo, Imperial Univ., Chem. Inst. [nach engl. Ausz. ref.]) LORENZ.

Julius Meyer und Willy Pfaff, *Zur Kenntnis der Krystallisation von Schmelzen*. Vff. filtrieren durch sorgfältig gereinigte Glasfilter von verschiedener Porengröße unter Ausschluß von Staub u. dgl. Schmelzen von Salol, Thymol u. a. Es zeigt sich, daß unfiltrierte Schmelzen leicht zur Krystallisation zu bringen sind, daß aber solche, die durch das feinste Filter (F 5, 1,5 μ mittlere Porengröße) filtriert wurden, noch bei -20° fl. bleiben, da die Krystallkeime abfiltriert sind. Reicht die Porengröße nicht aus, so hat man Erfolg, wenn die Schmelze zunächst wenig unterkühlt wird; die Krystallkeime vergrößern sich dann u. können nun abfiltriert werden. Man erhält völlig keimfreie Schmelzen, die weder durch Schütteln noch durch Abkühlen zur Krystallisation zu bringen sind. Bei der Temp. der fl. Luft tritt Erstarrung ein, beim Erwärmen bildet sich die fl. Schmelze zurück. Durch Animpfen mit besonders hergestellten, sauberen Krystallen tritt sofort Krystallisation ein; nach dem Erhitzen der M. bis zum Schmelzen kann sie bei nachfolgender Unterkühlung nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden, die eigenen Keime lösen sich wieder auf. Die Krystallkeime, welche die unterkühlten Schmelzen zur Krystallisation bringen, sind wesensfremde, feste Partikelchen, die abfiltriert werden können; daher dürfen aus der Art der Krystallisation keine Schlüsse auf die polymorphen Verhältnisse der krystallisierenden Substanz gezogen werden, wie dies bei der Allozimsäure geschehen ist. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 257 bis 271. 7/4. 1934. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) REUSCH.

W. Conard Fernelius und Kenneth D. Detling, *Darstellung von Krystallen wenig löslicher Salze*. Gut ausgebildete, größere Krystalle von wl. Salzen lassen sich durch Diffusion solcher l. Salze herstellen, welche die zur Bldg. des wl. Salzes erforderlichen Ionen liefern. Die Herst. von $Ba_3S_2O_3 \cdot H_2O$ wird näher beschrieben, ferner werden Ergebnisse bzw. Verss. mit einer Reihe anderer Salze kurz erwähnt. — Literatur. (J. chem. Educat. 11. 176—78. März 1934. Columbus, Ohio State Univ.) SKALIKS.

J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. Vol. 13. London: Longmans 1934. (958 S.) 8^o. 63 s. net

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Tasaburō Yamaguti, *Bestimmung der inneren Potentiale einiger Krystalle nach der Methode der Kathodenstrahlreflexion*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 899.) Bei streifender Reflexion schneller Elektronen an Krystallspaltflächen wird das innere Potential von Molybdänit zu 17,09 V, von Zinkblende zu 12,68 V, von Graphit zu 11,48 V u. von Talk zu 11,97 V bestimmt. Bei Reflexionen in niedrigen Ordnungen treten Anomalien in der Lage der Interferenzmaxima auf, die durch Abweichungen des inneren Potentials in der Krystallgrenzschicht vom Wert im Krystallinneren erklärt werden. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 16. 95—105. März 1934.) RUPP.

G. P. Thomson, *Bemerkungen zu W. T. Sproulls Arbeit über „Beugung langsamer Elektronen an einem W-Einkrystall“*. (Vgl. folgendes Ref.) (Physic. Rev. [2] 44. 417. 1/9. 1933.) RUPP.

H. E. Farnsworth, *Zu W. T. Sproulls Arbeit über „Beugung langsamer Elektronen an einem W-Einkrystall“*. Sowohl THOMSON (vorst. Ref.), wie FARNSWORTH schlagen eine andere Erklärung der von SPROULL (C. 1933. II. 3806) gefundenen Beugungsmaxima vor, wobei sie annehmen, daß die Elektronen an einer anderen Krystallfläche reflektiert wurden als SPROULL angibt. (Physic. Rev. [2] 44. 417. 1/9. 1933.) RUPP.

H. R. Nelson, *Elektronenbeugung durch Kohlenwasserstoffe*. Dünne Filme von Vaseline, Paraffin u. Hahnfett wurden nach verschiedenen Methoden hergestellt: 1. Verdampfung an erhitztem Draht u. Kondensation an Metallfläche, 2. Verdampfen einer äth. Lsg. auf einer W.- oder Metallfläche, 3. Aufstreichen der Substanzen auf Metallflächen. Wenn an diesen Filmen Elektronen von 25—50 kV bei streifendem Einfall reflektiert wurden, entstanden Beugungsbilder mit Reihen von Interferenzpunkten ähnlich wie röntgenograph. Drehkrystallaufnahmen. Die beobachteten Reflexe sind mit der von MÜLLER (C. 1929. I. 192) angegebenen Struktur der n. KW-stoffe in guter Übereinstimmung. Aus den Diagrammen läßt sich auf weitgehend, wenn nicht vollständig krystallinen Bau der Filme schließen, die langen Achsen der

Einzelkristalle stehen senkrecht auf der Fläche der Filme. (Physic. Rev. [2] **44**. 717 bis 719, 1/11. 1933. Cornell Univ., Dept. of Physics.)

SKALIJS.

Karl K. Darrow, *Die gegenwärtigen Fortschritte in der Physik*. XXVII. *Der Kern*. II. Teil. (I. vgl. C. 1933. II. 3090.) Im zweiten Teil der Betrachtungen des Vf. über den Atomkern wird die Veränderung oder Zertrümmerung eines Kerns durch Zusammenstoß mit schnell bewegten Teilchen besprochen. Einleitend wird auf die Erzeugung des positiven Elektrons eingegangen. Bei der anschließenden Behandlung des Deutons wird für die M. des Deutons nach BAINBRIDGE der Wert von 2,0131 angenommen. Das Umwandlungsvermögen des Deutons ist dem des H¹-Kerns (Proton) völlig ungleich. Bei Zertrümmerungsverss. erscheint es als möglich, daß das Deuton selbst in ein Proton u. ein Neutron aufgespalten wird. Bei der Beschreibung von Umwandlungsprozessen wird auf die Herst. starker Protonenquellen und anderer Ionenquellen, sowie auf die Zertrümmerungsapparaturen näher eingegangen. Zum Nachweis von Protonen u. Trümmern großer M. sind bis jetzt insgesamt 3 verschiedene Methoden benutzt worden, u. zwar die Scintillationsmethode, die WILSONsche Nebelkammermethode u. die Ionisationskammermethode. Der Nachweis von schnell bewegten β -Teilchen ist bis jetzt nur mit der WILSON-Methode gelungen. Neutronen werden durch Beobachtung von Protonen u. Kernen, die durch die Neutronen durch Stoß in schnell fliegende ionisierende Teilchen umgewandelt worden sind, nachgewiesen; γ -Quanten werden durch Beobachtung von Elektronen, die durch einen ähnlichen Prozeß hervorgerufen worden sind, nachgewiesen. Es werden Reichweiteverteilungskurven der Atomtrümmer, die bei der Beschießung von Li u. B durch Protonen u. Deutonen entstehen, wiedergegeben. Ferner werden die Umwandlungerscheinungen von Stößen durch α -Teilchen besprochen, u. zwar werden Verss. mit Erzeugung von Protonen, mit Erzeugung von Neutronen u. mit Erzeugung von positiven Elektronen mitgeteilt. Schließlich wird auf die Umwandlungerscheinungen durch Neutronen eingegangen. Der Arbeit des Vf. wird ein ausführliches Literaturverzeichnis über die behandelten Verss. beigegeben. (Bell System techn. J. **13**. 102—57. Jan. 1934. New York.)

G. SCHMIDT.

Karl K. Darrow, *Umwandlung durch α -Teilchen*. Diese Arbeit bildet einen Teil der vorstehend referierten Arbeit. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **5**. 66—77. Febr. 1934. New York.)

G. SCHMIDT.

Gérard Petiau, *Über die Darstellung der Kernumwandlungen*. Die Unters. über den natürlichen u. künstlichen Zerfall der Elemente haben die Existenz von Elementarteilchen, wie Proton, Neutron, Elektron u. Positron, ergeben. Die Entw. der Theorie der natürlichen β -Emission hat außerdem zur Annahme eines neuen Teilchens, des Neutrinos, geführt. Die Umwandlungsverss. der Elemente zeigen ferner bei der Erklärung der β -Aktivität die Komplexität des Protons an. Dieses Ergebnis wird von FERMI in der Weise gedeutet, daß das Proton u. das Neutron wie zwei verschiedene Quantenzustände des gleichen Teilchens betrachtet werden müssen. Der Durchgang des einen Teilchens durch das andere vollzieht sich unter Emission eines Elektrons u. eines Neutrinos. Die Verallgemeinerung dieser Theorie zum synthet. Aufbau der natürlichen u. künstlichen Radioaktivitäten führt zu zwei Möglichkeiten, die eine übereinstimmende Erklärung für die beobachteten Tatsachen ergeben. Die erste beruht auf der Annahme der Existenz zweier Zustände des Protons, die andere Erklärungsmöglichkeit faßt das Proton einheitlich auf u. setzt eine Dualität des Neutrons voraus. In beiden Fällen läßt sich die Erzeugung von γ -Strahlen, die im allgemeinen die β -Strahlenemission begleiten, in der Weise erklären, daß die Bindungsenergie des Protons geringer ist als die des Neutrons. Die Bindung des Protons im Kern nach der Umwandlung sollte also in beiden Fällen Energie befreien, die sich in der γ -Strahlung wiederfinden kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 564—66. 5/2. 1934. Paris.)

G. SCHMIDT.

Franz Heidenreich, *Anregung des Borkerns zur Protonenemission durch Po- α -Strahlen*. Unter Verwendung des HOFFMANNschen Duantenelektrometers wurden die durch Po- α -Strahlen aus dem B-Kern nach vorwärts ausgelösten Protonen untersucht. Große Schwierigkeiten bereitete die Herst. einer geeigneten B-Folie, da das Element rein nur als Pulver erhältlich war. Die endgültige Folie von 12 mm Luftäquivalent wurde erhalten, nachdem es durch ein besonderes Verf. möglich wurde, die Korngröße um das Hundertfache zu verkleinern. Als Absorptionsfolien für die H-Teilchen aus B wurden zuerst Metall-, besonders Ni-Folien verwendet. Für die späteren Verss. wurden Glimmerfolien verwendet, die keine merkliche Inhomogenität zeigten, u. deren Dicke deshalb auch genau feststellbar war. Durch die Absorptions-

verss. wurden beim B insgesamt drei Reichweitengruppen sichergestellt. Für die erste Gruppe konnte genau nur die maximale Reichweite 14 cm Luft bestimmt werden. Die Meßanordnung gestattete es nicht, die Struktur bis zu kürzesten Reichweiten zu verfolgen; daher konnte nicht festgestellt werden, ob das Energiespektrum kontinuierlich oder diskret ist. Die Reichweite der zweiten Gruppe, die am eingehendsten untersucht wurde, nimmt proportional der α -Energie ab, ebenso ihre Intensität. Die Ausbeuten betragen für die zweite u. dritte Gruppe bei voller Po-Energie 4 H-Teilchen pro 10^6 α -Teilchen bzw. 0,2, die maximalen Reichweiten 30 bzw. 76 cm Luft. Die Intensität der zweiten Gruppe stimmt mit der beim B gefundenen Kern- γ -Strahlung überein. (Z. Physik 86. 675—93. 28/11. 1933. Halle a. S., Univ.) G. SCHMIDT.

F. Kirchner und **H. Neuert**, *Über die Reichweiten der Trümmer von Lithium und Bor bei Beschießung mit schnellen Protonen.* (Vgl. C. 1934. I. 1157.) Im Anschluß an die Messungen der Verteilung der Reichweite der bei der Beschießung von Li u. B mit schnellen Protonen ausgeschleuderten α -Teilchen wird die Reichweitenverteilung der Trümmer sowohl bei Li als auch bei B genau untersucht. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, die bereits beschrieben wurde. Zur Eichung der Reichweiten diente wieder ein schwaches Po-Präparat, das an die Stelle der Li-Schicht gebracht wurde. Im Falle von Li ergab die Ausmessung von etwa 800 Spuren, daß an Anhäufung die kurzen Reichweiten überwiegen. Die Häufigkeitskurve zeigt drei sich gegenseitig überschneidende Maxima bei 7, 9 u. 12 mm. Die Gesamtzahl der kurzen Reichweiten (0,5—1,5 cm) verhält sich zu der der langen (8,4 cm) ziemlich genau wie 2; 1. Die Unters. der Verteilung der langen Reichweiten ergab das Maximum bei 83,5 mm. Anschließend wurde die Unters. der Reichweitenverteilung beim B nach der Seite der kleineren Reichweiten hin fortgesetzt. Es kamen etwa 1600 Spuren zur Ausmessung. Charakterist. für die Verteilung ist das starke Maximum bei 22 mm mit einem steilen Abfall nach der Seite der großen Reichweiten u. einem langsamen Abfall nach der Seite der kürzeren. (Physik. Z. 35. 292—93. 1/4. 1934. München, Inst. f. theoret. Physik.) G. SCHMIDT.

W. M. Elsasser, *Über die Wechselwirkung zweier α -Teilchen.* Es werden die Bedingungen untersucht, die eine Anwendung der Approximationsmethode bei der Wechselwrgk. von 2 α -Teilchen gestatten. Die Wellenfunktion setzt sich aus einer Funktion, die die Bewegung der Schwerpunktzentren wiedergibt, u. aus Eigenfunktionen zusammen, die den inneren Zustand der α -Teilchen beschreiben. Als Kriterium für die Anwendungsmöglichkeit der Methode wird gefunden, daß die Dimensionen der α -Teilchen klein in bezug auf die mittlere Entfernung der Schwerzentren sind. Diese Bedingung ist sehr wahrscheinlich nicht erfüllt für ein α -Teilchengemisch, das einen Kern bildet. (J. Physique Radium [7] 5. 71—74. Febr. 1934.) G. SCHMIDT.

Enrico Fermi, *Versuch einer Theorie der β -Strahlen.* I. Der vorliegenden quantitativen Theorie des β -Zerfalls des Vf. wird die Annahme des Neutrinos (M. von der Größenordnung oder kleiner als die Elektronenmasse, keine elektr. Ladung) zugrunde gelegt. Die Emission der Elektronen u. Neutrinos aus einem Kern beim β -Zerfall wird hierbei mit einer ähnlichen Methode behandelt, wie die Emission eines Lichtquants aus einem angeregten Atom in der Strahlungstheorie. Formeln für die Lebensdauer u. für die Form des emittierten kontinuierlichen β -Strahlenspektrums werden abgeleitet u. mit der Erfahrung verglichen. (Z. Physik 88. 161—77; Nuovo Cimento [N. S.] 11. 1—19. 19/3. 1934. Rom.) G. SCHMIDT.

W. Gentner, *Über die Absorption der durchdringenden γ -Strahlen.* Im Anschluß an die früheren Verss. des Vf. (C. 1934. I. 1000) über den Absorptionskoeff. der γ -Strahllinie von 6,6 X-Einheiten werden Verss. über die Absorption in Pb für die γ -Strahlen mit Wellenlängen von 4,7, 5,9, 6,6, 7,9, 9,3 X-Einheiten ausgeführt. Zu den Unterss. wird eine MsTh-Quelle benutzt, die im Gleichgewicht mit ihren Folgeprodd. ist. Das γ -Strahlenäquivalent betrug 100 mg Ra. Die verschiedenen Wellenlängen wurden durch Streuung der durch 3 cm Pb gefilterten MsTh-Strahlung an Al erhalten. Beim Vergleich der experimentellen Absorptionskurve mit der theoret. Kurve zeigt sich, daß die Kernabsorption sich als Funktion der Wellenlänge darstellen läßt. Es werden Schätzungen über die Wellenlänge, bei der die Kernabsorption einsetzt, angegeben. (J. Physique Radium [7] 5. 49—53. Febr. 1934. Paris, Inst. du Radium.) G. SCHMIDT.

Lise Meitner, *Die Streuung harter γ -Strahlen.* In der Arbeit von BOTHE u. HORN (C. 1934. I. 2394) über die Vorgänge bei der Streuung der ThC''- γ -Strahlen wird an schweren Elementen neben der COMPTON-Strahlung noch eine harte Komponente, deren Härte derjenigen der Primärstrahlung mindestens nahe kommt, erhalten. Außer-

dem wird eine starke Abhängigkeit der Intensität der harten Komponente von dem Streuwinkel erhalten, in dem Sinne, daß die Intensität mit abnehmendem Streuwinkel stark zunimmt. Eine nur qualitative Durchrechnung dieses Prozesses zeigt, daß diese Streustrahlung die von BOTHE u. HORN jetzt festgestellte Voreilung, d. h. Intensitätszunahme mit abnehmendem Streuwinkel besitzen muß. Daß diese kohärente Streustrahlung bei Pb als Streuer nur einen kleineren Teil der zusätzlichen Absorption ausmacht, ist bereits durch frühere Verss. des Vf. zahlenmäßig belegt worden. Es ergab sich dabei, daß die kohärente Streustrahlung 11,3% der COMPTON-Streustrahlung beträgt, was in sehr guter Übereinstimmung steht mit dem von BOTHE u. HORN angegebenen Wert von rund 15%. Der Nachweis, daß die ThC''- γ -Strahlen auch positive Elektronen auslösen, führt notwendig zu der Folgerung, daß der von dem Vf. beobachtete Photoabsorptionskoeff. nicht nur die n. Photoabsorption an den Hüllenelektronen, sondern auch den Photoeffekt an den Elektronen negativer Energie umfaßt. Der gesamte Schwächungsprozeß harter γ -Strahlen beim Durchgang durch Materie setzt sich also zusammen aus dem Photoeffekt u. der COMPTONSchen Streustrahlung an den negativen Hüllenelektronen u. aus dem Photoeffekt u. der kohärenten Streustrahlung unveränderter Wellenlänge an den Elektronen negativer Energie bei Anwesenheit eines Atomkerns. (Naturwiss. 22. 174. 16/3. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

G. SCHMIDT.

David L. Webster, *Die neueren Fortschritte in der Physik der Röntgenstrahlen*. Es wird nur die Physik der Röntgenemission behandelt: Histor. Einleitung. Unterr. im Gebiet der langen Wellen u. der Nichtdiagrammlinien. Intensitäten. (Science, New York [N. S.] 79. 191—97. 2/3. 1934. Stanford Univ.)

SKALIKS.

E. G. Ramberg, *Wahrscheinlichkeit von doppelten Elektronensprüngen in Röntgenspektren*. Zur Prüfung der Hypothese von RICHTMYER (C. 1929. II. 2531) werden die Wahrscheinlichkeiten für doppelte Elektronenübergänge (z. B. $2p, 4s \rightarrow 1s, 3s$ oder $2p, 3d \rightarrow 1s, 3s$) in Na- u. Cu-Atomen berechnet. Es zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeiten zu klein sind, um die beobachteten Intensitäten der Satelliten $K\alpha_3, 4$ zu erklären. Ferner ergibt sich als allgemeineres Argument gegen die erwähnte Hypothese, daß die doppelten Elektronenübergängen entsprechenden Linien sich symm. um die Diagrammlinie gruppieren sollten, wobei die auf der langwelligen Seite befindlichen die intensiveren sein sollten. Die in Wirklichkeit beobachteten Satelliten liegen aber auf der kurzwelligen Seite. (Physic. Rev. [2] 45. 389—91. 15/3. 1934. Cornell Univ.)

SKALIKS.

Manne Siegbahn und Torsten Magnusson, *Röntgenspektren im Gebiet 50 bis 250 Å*. Mit der früher beschriebenen Konkavgittermethode (C. 1933. II. 3389) wurden jetzt die L-Serien der Röntgenspektren bis zum Element 12 (Mg) herunter verfolgt. Bei diesem Element besteht die M-Schale nur aus den beiden Valenzelektronen. — Die Platten für die Elemente 19 (K) u. 17 (Cl) weisen beide ein gut ausgebildetes Dublett mit sehr scharfen, in vielen Ordnungen meßbaren Linien auf. Dieses Dublett wurde auch für 16 (S) gefunden, wenn ein Sulfat auf die Antikathode aufgebracht wurde. Mit reinem S auf einer Cu-Antikathode wurden 2 ziemlich kräftige u. diffuse Linien erhalten, eine auf der kurzwelligen, die andere auf der langwelligen Seite des Dubletts. Element 15 (P) lieferte eine Gruppe von 5 ziemlich breiten Linien im Gebiet 98—118 Å. Die Elemente 14 (Si), 13 (Al) u. 12 (Mg) zeigten sehr breite Linien mit einer scharfen Grenze auf der kurzwelligen Seite. Diese Grenze, bei bzw. 126, 170 u. 250 Å, scheint der Absorptionskante zu entsprechen. Die Erscheinung kann durch Übergang von freien Elektronen des Kristallgitters nach einem unbesetzten inneren Niveau gedeutet werden. Eine ganz ähnliche Struktur der Linien wurde in der K-Reihe der leichteren Elemente (besonders bei Be) gefunden. (Nature, London 132. 750. 1933. Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

Manne Siegbahn und Torsten Magnusson, *Die K- und L-Spektren von Aluminium: L-Spektrum*. In der vorhergehenden Arbeit (vgl. vorst. Ref.) über die L-Serien von Si, Al u. Mg wurden breite Linien mit scharfer Begrenzung auf der kurzwelligen Seite beobachtet u. als Übergänge von Leitungselektronen nach einem freien L-Niveau gedeutet. Vff. haben jetzt das nichtleitende Al_2O_3 untersucht u. gefunden, daß die ALL-Linie dieser Verb.: 1. nach längeren Wellen verschoben ist u. 2. eine ganze andere Struktur besitzt, die scharfe Kante fehlt vollständig. Ferner ergab sich, daß metall. Al außer der Hauptkante noch eine schwächere kürzerwellige Kante zeigt. Die Wellenlängendifferenz entspricht $L_{11} - L_{11'}$. (Nature, London 132. 895. 9/12. 1933. Upsala, Physikal. Lab. d. Univ.)

SKALIKS.

Manne Siegbahn und Harald Karlsson, *Die K- und L-Spektren von Aluminium: K-Spektrum*. In Ergänzung der vorst. referierten Ergebnisse haben Vff. nach entsprechenden Effekten in den K-Spektren von metall. Al u. von Al_2O_3 gesucht. Die beiden Substanzen zeigen in den K-Spektren (bei etwa 8 Å) dieselben charakterist. Unterschiede wie in den L-Spektren (bei etwa 200 Å). Al-Metall gibt eine breite β_1 -Linie mit scharfer Kante auf der kurzwelligen Seite, sie entspricht dem Übergang freier Elektronen nach dem K-Niveau. Bei Al_2O_3 ist die Linie symmetrischer. Die Breite der K- u. der L-Linie ist ungefähr dieselbe, ebenso der Betrag der Wellenlängenverschiebung. Alle Linien der α -Gruppe des Al_2O_3 sind gegen die des Al nach kürzeren Wellen verschoben. Die β''' -Linien von Al-Metall haben dieselbe Struktur wie β_1 (scharfe Kante), sind also vermutlich durch Übergänge freier Elektronen erzeugt. (Nature, London 132. 895—96. 9/12. 1933.)

SKALIKS.

Harald Karlsson und Manne Siegbahn, *Die K-Reihe der Elemente Aluminium und Magnesium*. Fortsetzung der vorst. referierten Unterss.; die Apparatur wird kurz beschrieben u. abgebildet. Die K-Spektren des metall. Mg u. Al u. der Oxyde MgO u. Al_2O_3 sind reproduziert u. zeigen ganz ähnliche Unterschiede wie die in der zitierten Arbeit zwischen Leitern u. Nichtleitern beobachteten. Bei Mg u. Al bilden die 2 K-Elektronen u. die 8 L-Elektronen vollständige Elektronenschalen, während die danach folgenden 2 bzw. 3 Elektronen Valenzelektronen sind. Bei den elektr. leitenden Raumgittern von Al u. Mg im metall. Zustand entstehen daher die K_{β} -Linien beim Übergang eines Leitungselektrons zur K-Schale. Die Spektrogramme zeigen nun, daß die betreffenden Linien $K_{\beta x}$ bzw. $K_{\beta 1}$ charakterist. Unterschiede aufweisen: bei den Metallen sind die Linien (β_x) breite Bänder, die gegen kurze Wellen scharf abbrechen; die Intensität steigt bis zu dieser Grenze kontinuierlich an; bei den nichtleitenden Oxyden findet man eine (Doppel-)Linie (β_1) mit symm. Intensitätsverteilung, die gegen längere Wellen verschoben ist. Die Linien β^{III} u. β^{IV} haben dasselbe Aussehen wie β_x bzw. β_1 : der leitende Zustand liefert Linien mit scharfer Begrenzung gegen kurze Wellen. Es scheint daher sicher, daß das Anfangsniveau dieser Linien ebenso wie bei β_x das Niveau der Leitungselektronen ist, während als Endniveaus nur die K-Schale in Frage kommt. Zur Deutung der Linien ist dann ein Übergang zwischen diesen Niveaus bei Fehlen eines Elektrons in der L-Schale anzunehmen. Je nachdem dies fehlende Elektron der L_I - oder der $L_{II, III}$ -Gruppe angehört, bekommt man die β^{IV} - bzw. β^{III} Linie. — Bei beiden Elementen sind die α -Gruppen der Oxyde im Vergleich zu denen der Metalle gegen kürzere Wellen verschoben. (Z. Physik 88. 76—82. 21/2. 1934. Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

Manne Siegbahn und Torsten Magnusson, *Röntgenspektren der L-Reihen von Silicium und Kieselsäure*. Im Zusammenhang mit der vorst. referierten Arbeit haben Vff. den Halbleiter Si in Form des Elementes u. der Verb. SiO_2 untersucht. Das Element gibt ebenfalls eine breite Bande mit scharfer Grenze gegen kürzere Wellenlängen. Innerhalb der Bande sind 2 Maxima sichtbar, die in der Photometerkurve ausgeprägt u. gut meßbar sind. Kante: $125,5 \pm 0,5$ Å, Maxima: $134,3 \pm 0,5$ u. $138,2 \pm 0,5$ Å. Die nichtleitende Verb. SiO_2 gibt ein ganz anderes Spektrum mit 2 starken Linien bei 130,7 u. 139,5 Å, ferner einer breiteren u. schwächeren Linie bei 162 Å. Die Verhältnisse sind also den bei Al_2O_3 gefundenen analog. (Nature, London 133. 257. 17. Febr. 1934. Upsala, Physikal. Inst.)

SKALIKS.

Sidney Kaufman, *Schwache Linien im L-Spektrum der Elemente 73 Ta bis 90 Th. I*. Mit einem abgeänderten Hochvakuum-spektrometer nach SIEGBAHN-THORAEUS wurden zahlreiche schwache Linien der Elemente Ta, W, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi u. Th gemessen. Dispersion 4,5 X.-E./mm bei $\lambda = 1080$ X.-E. Die Mehrzahl der Linien sind Diagrammlinien (Quadrupolstrahlung). Die Nichtdiagrammlinien sind Satelliten von L_{β_2} . Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen wiedergegeben u. werden nicht weiter diskutiert. (Physic. Rev. [2] 45. 385—88. 15/3. 1934. Cornell Univ.)

SKALIKS.

E. Orowan, *Zur Struktur der Realkristalle. (Eruiderung auf die Arbeit von F. Zwicky)*. Gegenüber der C. 1933. II. 503 referierten Arbeit von ZWICKY wird die frühere Kritik des Vf. in vollem Umfange aufrechterhalten. (Helv. physica Acta 7. 285—93. 1934. Berlin-Charlottenburg.)

SKALIKS.

F. Zwicky, *Zur Struktur der Realkristalle*. Die Kritik von Orowan (vgl. vorst. Ref.) wird zurückgewiesen. (Helv. physica Acta 7. 294—97. 1934. Pasadena, California Inst. of Technol.)

SKALIKS.

Armando Rossi, *Kristallstruktur der Hydride von Lanthan, Cerium und Praseodym*. Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Unterss. dienten die Metalle: α -La (hexa-

gonal-dichteste Packung, $a = 3,75, \text{Å}$, $c/a = 1,61$), β -Ce (kub.-flächenzentriert, $a = 5,14, \text{Å}$) u. α -Pr (hexagonal-dichteste Packung, $a = 3,65, \text{Å}$, $c/a = 1,61$). — Wenn La im Vakuum mehrere Tage lang auf 350° gehalten wurde, so lieferte es Pulverdiagramme ähnlich den von ZINTL u. NEUMAYR (C. 1933. I. 2045) für die β -Phase angegebenen. Doch handelt es sich nur um eine Oberflächenerscheinung: nach Entfernen einer sehr dünnen Schicht wurden wieder die Diagramme der α -Form erhalten. — Auf die Struktur von Pr hatte dieselbe Behandlung keinen Einfluß. Eine 48-std. Wärmebehandlung bei 750° hatte allerdings etwas anders aussehende Diagramme zur Folge, doch können diese nicht einer möglichen β -Form zugeschrieben werden. — Die Schwierigkeit der H-Absorption nahm in der Reihenfolge Ce, La, Pr zu. Die Wärmebehandlung war zur Einleitung der H-Absorption erforderlich, führte aber bei den beiden letztgenannten Metallen in keinem Fall zu Modifikationswechsel. Alle Hydride zeigten flächenzentrierte kub. Gitter mit größeren Abmessungen als denen der β -Phasen der reinen Elemente. — La-Hydrid lieferte in einem Fall ein Diagramm mit den Linien zweier flächenzentrierter Gitter zugleich: $a' = 5,62$, $a'' = 5,70 \text{ Å}$ (etwa $140 \text{ cm H}_2/\text{g}$ absorbiert). Im allgemeinen trat aber nur eine Phase auf: $a = 5,62$ bis $5,63 \text{ Å}$ (etwa $200 \text{ cm H}_2/\text{g}$). Wenn der Wasserstoff durch Erhitzen bei 1 mm Druck entfernt wurde, nahm die Gitterkonstante scheinbar etwas zu ($5,65 \text{ Å}$ bei 530°). — Ce-Hydrid zeigte die Gitterkonstante $a = 5,61, \text{Å}$. Bei Entfernung des Wasserstoffs im Vakuum bei 530° entstanden 2 ähnliche Phasen mit etwas kleineren Gitterabmessungen. — Die Gitterkonstante von Pr-Hydrid (etwa $165 \text{ cm H}_2/\text{g}$) war nur einige $\text{Å}/100$ größer als die des metall. Ce, d. h. als die einer hypothet. β -Phase des Pr (wegen der geringen Radiendifferenz von Pr u. Ce in der α -Phase). (Nature, London 133. 174. 3/2. 1934. Florenz, Inst. f. allg. u. physikal. Chemie d. Univ.) SKALIKS.

W. Howard Wise, *Bemerkung zur Theorie der Dipolstrahlung*. (Physics 4. 354 bis 358. Okt. 1933. New York, Amer. Telephone and Telegraph Comp.) SKALIKS.

J. H. Van Vleck, *Das Diracsche Vektormodell in komplexen Spektren*. Nach DIRAC ist das Problem der Permutationsentartung formal äquivalent einem Vektorkopplungsproblem mit der HAMILTONSchen Funktion $-\frac{1}{2} \sum K_{ij} (1 + 4 s_i \cdot s_j)$, wobei s_i, s_j die Spinvektoren der Bahnen i bzw. j sind u. K_j das Austauschintegral darstellt, das i u. j verknüpft. Vf. zeigt, daß dieses Vektormodell an Stelle der SLATERSchen Wellenfunktionen zur Berechnung atomarer Spektraltermine verwendet werden kann, sofern man SLATERS Methode der Diagonalsummen weitgehend beibehält. Als Beispiel wird die Konfiguration d^3 behandelt; Konfigurationen von der Form $s p^k, s d^k$ usw. sind besonders zur Anwendung geeignet. Vf. gibt ferner verschiedene Anwendungen auf Mol.-Spektren u. zeigt, daß die Valenztheorie von HEITLER u. RUMER, die alle Richtungseffekte vernachlässigt, durch das Vektormodell recht einfach gedeutet werden kann. — In Konfigurationen von der Form p^n kann die Spinbahn u die elektrostat. Energie nach dem Vektormodell ohne Benutzung der Invarianz der Diagonalsummen berechnet werden. Hier zeigt sich das PAULI-Prinzip äquivalent einer Kopplung vom Betrage $2 s_i \cdot s_j = -(l_i \cdot l_j)^2 - (l_i \cdot l_j) + \frac{1}{2}$ zwischen den relativen Stellungen der Vektoren des Spins u. des Drehmomentes. (Physic. Rev. [2] 45. 405—19. 15/3. 1934. Univ. of Wisconsin.) ZEISE.

E. Bright Wilson jr., *Berechnung des Schwingungsisotopieeffektes in vielatomigen Molekülen nach einer Störungsmethode*. (Vgl. C. 1933. II. 1640.) Vf. zeigt, daß die von RAYLEIGH für schwingende Systeme entwickelte Störungstheorie eine einfache Methode zur Berechnung des Schwingungsisotopieeffektes in vielatomigen Moll. liefert, vor allem bei Moll. mit hoher Symmetrie. Diese Methode ist bequemer als die von SALANT u. ROSENTHAL (C. 1933. II. 1640) u. von LANGSETH (C. 1932. I. 188) benutzten Berechnungsverff. (Physic. Rev. [2] 45. 427. 15/3. 1934. Californ. Inst. of Technol., GATES Chem. Lab.) ZEISE.

Jenny E. Rosenthal, *Schwingungsisotopieeffekte in vielatomigen Molekeln*. III. (II. vgl. C. 1933. II. 1640.) Die den früheren Berechnungen zugrunde gelegte Annahme, daß $(\Delta m/m)^2 \ll 1$ u. daher zu vernachlässigen sei, trifft zwar in vielen Fällen, aber nicht für die H-Isotopen zu. Hierfür werden exakte Ausdrücke abgeleitet, u. zwar für dreiatomige u. Tetraedermoll. (Physic. Rev. [2] 45. 426. 15/3. 1934. New York, Univ., Phys. Dep.) ZEISE.

Walter Albertson, *Das Bogenspektrum von Osmium*. Ausführlichere Angaben über das kürzlich (C. 1934. I. 3027) analysierte Bogenspektrum des Os. Alle im Bogenspektrum von Fe aufgefundenen Terme von $d^0 s^4$ u. $d^7 s^2$ treten auch bei Os auf. Dessen Grundzustand ist $5 d^6 6 s^2 (^6D_4)$. Für das Ionisationspotential wird der Nähungs-

wert 8,7 V berechnet. — Ferner ergibt sich für Ir der Grundzustand $5d^7 6s^2$. (Physic. Rev. [2] 45. 304—08. 1/3. 1934. Massachusetts, Inst. of Technol. GEORGE EASTMAN Res. Lab. of Physics.) ZEISE.

Tage Larsén, *Beitrag zur Dispersion der Edelgase*. Die Dispersion des Ar wird zwischen 5780 u. 2300 Å gemessen; ihr Verlauf läßt sich nicht durch eine eingliedrige Dispersionsformel von SELLMAYER darstellen. Dagegen gibt eine dreigliedrige Formel, in die die beiden Resonanzlinien eingehen, die Meßergebnisse gut wieder. (Z. Physik 88. 389—94. 3/4. 1934. Lund, Physikal. Inst. d. Univ.) ZEISE.

C. Hurst, *Über die metallische Dispersion im nahen Ultrarot*. Vf. zeigt, daß die von KRONIG (C. 1931. I. 3650) für den Brechungsindex u. Absorptionskoeff. von Metallen im Übergangsbereich im nahen Ultraviolett quantenmechan. abgeleiteten Gleichungen formal mit den klass. Dispersionsgleichungen ident. sind, die DRUDE im Jahre 1900 aufgestellt hat. Die enge Analogie zwischen den jenen Ableitungen zugrundeliegenden Annahmen wird herausgearbeitet. So wird verständlich, daß auch die Quantentheorie zur Darst. der opt. Eigg. in jenem Gebiete nach den experimentellen Erfahrungen (vgl. auch C. 1934. I. 657) ungeeignet ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 144. 377 bis 381. 29/3. 1934. Oxford, Christ College.) ZEISE.

M. Konstantinowa-Schlesinger, *Zur Assimilation von Kohlendioxyd*. Die Bldg. von CH_2O bei Belichtung von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ nach MEZZADROLI u. GARDANO (C. 1928. I. 674) konnte vom Vf. nicht beobachtet werden. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 780 bis 783.) SCHÖNFELD.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

R. C. Cantelo, *Elektromotorische Kraft von Vollzellen. Abkommen betreffend die Bezeichnungen*. Besprechung der amerikan. u. europäischen Bezeichnungsabkommen. Verschiedenheiten bzgl. Stromrichtung u. Vorzeichen der Elektroden. Über Einzelheiten vgl. Original. (J. chem. Educat. 10. 436. 1933. Ohio, Univ. of Cincinnati.) GD.

S. Chylinski, *Untersuchungen über die Ionisierung in Stickstoff bei hohen Drucken*. Die Beziehung zwischen Ionisierung u. Druck wird für N_2 bei Drucken bis zu 120 at mit γ - u. Reststrahlen untersucht (unter „Reststrahlen“ wird das Gemisch aus örtlicher Strahlung, Wandstrahlung u. kosm. Strahlung verstanden). Dabei wird teils ohne, teils mit Bleischirm gearbeitet. Die erhaltenen Kurven scheinen die gleiche Form zu besitzen. Das Verhältnis der Ionisationen durch die γ - bzw. Reststrahlen ist bis hinab zu Drucken von ca. 20 at konstant u. nimmt dann schnell ab. Bei hohen Drucken u. Intensitäten von 7—1200 Ionen/ccm·sec·at werden Sättigungskurven gemessen. Diese haben nicht alle dieselbe Form, sie können also nicht durch Multiplikation mit konstanten Faktoren zur Deckung gebracht werden. (Physic. Rev. [2] 45. 309—13. 1/3. 1934. Chicago, Univ.) ZEISE.

O. Hun, *Kryoskopische Untersuchung der Hydratationshülle der Nickelchlorürionen*. Auf kryoskop. Wege bestimmt Vf. für NiCl_2 in 0,5-mol. Lsg. die Hydratationszahl zu 28,5 u. für 0,25-mol. Lsg. zu 33,1. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 740—42. 19/2. 1934.) GAEDE.

E. Rouyer, *Kryoskopische Bestimmung der Hydratationshülle der Bariumchloridionen*. In Fortsetzung der Arbeit von BOURION u. ROUYER (C. 1934. I. 1769) bestimmt Vf. die Hydratationszahl in 0,5-mol. BaCl_2 -Lsg. zu 23,8 u. in 0,25-mol. Lsg. zu 26,1. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 742—44. 19/2. 1934.) GAEDE.

E. Rouyer, *Kryoskopische Bestimmung der Hydratationshülle der Strontiumchloridionen*. Durch kryoskop. Bestst. ermittelt Vf. für 0,5-mol. SrCl_2 -Lsgg. die Hydratationszahl 26,72 u. für 0,25-mol. Lsgg. die 30,31. Die Werte sind denen vergleichbar, die für CaCl_2 (vgl. C. 1934. I. 1769) u. für BaCl_2 (vorst. Ref.) gefunden sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 1156—58. 19/3. 1934.) GAEDE.

D. F. Wassiljew, *Über die Puffereigenschaften von wässrigen CaCO_3 -Suspensionen*. Nach der potentiometr. Methode der Titration von HCl u. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ mittels Chinhydron- u. Glaselektrode wurden die Puffereigg. von Kreidesuspensionen von 0,01, 0,1 u. 1,0 Mol/l untersucht. Dank der hohen Pufferwrkg. der CaCO_3 -Suspensionen war es möglich, die Rk. von CaCO_3 mit den beiden Säuren genau zu verfolgen, selbst im schwach alkal. Gebiet. Bei der Titration der CaCO_3 -Suspensionen geben die Chinhydron- u. Glaselektrode gleiche pH -Werte. Bestätigt wurden die theoret. Berechnungen mehrerer Autoren, wonach Kreidesuspensionen in natürlichen Bedingungen ein $\text{pH} \cong 8,0$ haben sollen. Im System $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Luft-CO}_2$ wurde auf dem Wege der raschen

u. langsamen potentiometr. Titration die Rk. des CaCO_3 mit den genannten Säuren untersucht. Der Lösungsprozeß der Kreidesuspension in starken Säuren erfolgt sehr rasch, die langsame Einstellung des p_{H} in Ggw. der festen Phase schwankt in den Grenzen 5,7—8, je nach dem CO_2 -Geh. der Suspension. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 784 bis 794.) SCHÖNFELD.

J. Böeseke, G. Slooff, J. M. Hoeffelman und H. E. Hirsch, *Die Wirkung von Cyclopentanol-2-carbonsäuren auf die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure. Die Beweglichkeit des Cyclopentanringes.* Aus dem Einfluß von 1,2- u. 1,3-Diolen auf die Leitfähigkeit von Borsäure läßt sich schließen, daß cis-Cyclopentanol-2-ol-1-carbonsäuren die Leitfähigkeit von Borsäure erhöhen. In diesen Verbb. ist die Beweglichkeit der Gruppen durch die Starrheit des Ringes aufgehoben, während die beiden OH-Gruppen eine zur Komplexbldg. mit Borsäure geeignete Lage haben. Untersucht werden: Cyclopentanol-2-carbonsäure u. das 4- u. 5-Methylhomologe, sowie Borneolcarbonsäure. Die cis-Isomeren dieser Verbb. erhöhen die Leitfähigkeit von Borsäure (die trans-Isomeren dagegen nicht) u. zwar die Borneolcarbonsäure beträchtlich mehr als die einzelnen Cyclopentanolcarbonsäuren. Daraus wird auf eine größere Starrheit der Borneol-Fünferinge geschlossen. Hexahydrosalicylsäure vermindert dagegen die Leitfähigkeit von Borsäure; der Sechsering ist also flexibler als der Fünfering. — Die cis-Cyclopentanol-2-carbonsäuren bilden mit Aceton flüchtige, cycl. Acetale u. können so von den trans-Isomeren, die keine solchen Verbb. bilden, getrennt werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 881—94. 15/10. 1933. Delft, T. H., Labor. f. organ. Chem.) LORENZ.

P. Lainé, *Über die magnetischen Eigenschaften der flüssigen Mischungen von Ozon und Sauerstoff. Magnetische Suszeptibilität des reinen flüssigen Ozons.* Vf. führt seine Unterss. über die magnet. Eigg. des fl. Ozons fort (vgl. C. 1933. I. 3545) u. mißt jetzt Mischungen von Ozon mit reinem fl. O_2 bzw. mit fl. Luft (diese auf reinen fl. O_2 reduziert). Die untersuchten Mischungen zeigen das übliche Verh. von Mischungen. Die spezif. Suszeptibilität des fl. Ozons ist bei der Temp. der fl. Luft etwa $1,5 \cdot 10^{-7}$. Im untersuchten Temp.-Bereich ist die Temp.-Abhängigkeit der Suszeptibilität des Ozons um ein Drittel kleiner als es das CURIESche Gesetz erwarten läßt. Vf. vergleicht dieses Ergebnis mit anderweitig bekannten Tatsachen. So entspricht in organ. Verbb., wo der Sauerstoff an zwei verschiedene Atome gebunden ist, der gemessenen atomaren Suszeptibilität des Sauerstoffs eine spezif. Suszeptibilität von $-3 \cdot 10^{-7}$; ist das O-Atom doppelt an ein C-Atom gebunden, so erhält man etwa $+1,1 \cdot 10^{-7}$, einen Wert der gleichen Größenordnung, wie der vom Vf. an Ozon gemessene. Die spezif. Suszeptibilität des reinen fl. Sauerstoffs bei der n. Verdampfungstemp. ist $+2406 \cdot 10^{-7}$. Hält man die fl. Mischung von Ozon u. Sauerstoff unter Vakuum u. schüttelt die Mischung, so gestattet dieser hohe Wert der Suszeptibilität des fl. O_2 das Mischungsverhältnis unter $\frac{1}{10\,000}$ zu bringen. Die Stabilität des fl. Ozons bei der Temp. der fl. Luft ist so hoch, daß im Verlauf von etwa 10 Stdn. noch nicht $\frac{1}{50\,000}$ O_2 entsteht. — Ausführliche Veröffentlichung wird in Aussicht gestellt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 918—19. 5/3. 1934.) ETZRODT.

Rayen Welch Tyler, *Die magnetische Suszeptibilität von MnO als Funktion der Temperatur.* R. W. MILLAR (C. 1928. II. 738) fand bei -157° eine scharfe Spitze in der Kurve der spezif. Wärme von MnO. Im Verlauf der magnet. Suszeptibilität findet sich bei prakt. der gleichen Temp. ebenfalls eine Unstetigkeit. Während $\chi \cdot 10^6$ von -40 bis -156° regelmäßig ansteigt, fällt es bei weiterem Temp.-Abfall um ca. 10% ab u. steigt dann wieder rasch an. — Oberhalb -155° befolgt MnO das WEISSsche Gesetz $\chi = C/(T - \Theta)$ mit $\Theta = -548^\circ$ abs. Die sich aus C ergebende BOHRsche Magnetonenanzahl ist 5,7, während die Theorie für Mn^{++} 5,92 fordert. (Physic. Rev. [2] 44. 776—77. 1/11. 1933. Illinois, Univ.) KLEMM.

R. C. Cantelo, *Der zweite Hauptsatz und die Entropie. III. Die thermodynamischen Funktionen.* (II. vgl. C. 1933. I. 2033.) Die in der vorhergehenden Arbeit (I. c.) angegebenen Kriterien für reversible u. irreversible Vorgänge werden durch einfache algebraische Operationen umgeformt; es resultieren Gleichungen bzw. Ungleichungen, welche die thermodynam. Funktionen (maximale Arbeit u. freie Energie) enthalten. (J. chem. Educat. 10. 306—07. 1933. Cincinnati, Ohio, Univ.) SKALIKS.

Manly M. Windsor und Arthur A. Blanchard, *Der Dampfdruck und das Molekulargewicht von Chromcarbonyl.* Chromcarbonyl wird nach JOB u. CASSEL (vgl. C. 1927. II. 2166) dargestellt durch Einw. von Kohlenmonoxyd auf eine Suspension

von Chromchlorid in einer äth. Lsg. von Äthylmagnesiumbromid. Das Rohprod. wird mehrmals in wasserfreiem Ä. (Kältemischung: festes CO₂ u. A.) umkristallisiert u. endlich in die zur Messung bestimmte Apparatur sublimiert. Vff. messen den Dampfdruck von Chromhexacarbonyl zwischen Zimmertemp. u. 125°. Die gemessenen Werte erfüllen die empir. Gleichung $\log_{10} p = 10,63 - 3285/T$, die Verdampfungswärme $\lambda = 15,180$ cal. Durch Extrapolation finden Vff. eine Temp. von 151°, bei welcher der Dampfdruck Atmosphärendruck erreichen würde, falls nicht vorher Zers. einträte. Die diesbezüglichen Verss. ergaben, daß vielleicht schon um 100°, mit Sicherheit bei 116° langsam, bei 135° schnell Zers. unter Abscheidung eines Chromspiegels auftritt. Dem Chromcarbonyl kommt nach den Mol.-Gew.-Bestst. die Formel Cr(CO)₆ zu. Es ist monomolekular. Die Substanz ist verhältnismäßig flüchtig, in ihrer Stabilität dem Nickelcarbonyl ähnlich, unter vermindertem Druck ohne Zers. sublimierbar. Diese Eigg. machen das Chromcarbonyl dem monomolekularen Ni(CO)₄ ähnlicher als dem meist nicht flüchtigen u. beträchtlich weniger stabilen, dimeren Kobaltcarbonyl [Co(CO)₂]₂. (J. Amer. chem. Soc. 56. 823—25. 5/4. 1934. Cambridge, Mass., The Research Lab. of Inorgan. Chem., Mass. Inst. of Technol.) E. HOFFMANN.

G. Heim, *Dampfspannungen und latente Verdampfungswärmen einiger normaler Nitrile*. Zu den Präparaten vgl. MERCK, VERHULST u. BRUYLANTS, C. 1933. II. 1173. Untersucht werden Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, n-Capronitril, n-Heptanitril, n-Octanitril, cis- u. trans-Crotonitril u. Vinylacetonitril. Die Beobachtungen werden durch Formeln $\log p = a - b/T + 1,75 \cdot \log T - c \cdot T$ wiedergegeben. Das Gesetz von RAMSAY u. YOUNG gilt; in der homologen Reihe verhalten sich die absol. Temp., bei denen zwei aufeinander folgende Glieder den gleichen Dampfdruck haben wie 1,051 : 1. Die Verdampfungswärmen werden in Abständen von 10° berechnet u. als Exponentialformeln $L = A + B \cdot T - C \cdot T^2$ wiedergegeben, ferner in ihrer Abhängigkeit vom Druck tabelliert. Bei den gesätt. Nitrilen bilden je zwei aufeinander folgende Glieder ein ähnliches Paar. Die Kurven für die ungesätt. Nitrile ähneln denjenigen, die für das nächstniedere, gesätt. Glied gilt. Die TROUTONSCHE Konstante ist meist ca. 22; doch können die nach der einfachen Formel abgeleiteten Verdampfungswärmen bei den höchsten Drucken etwas zu hoch ausgefallen sein, weil das Gasgesetz nicht mehr gilt. (Bull. Soc. chim. Belgique 42. 467—82. Löwen, Univ., chem. Lab.) W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

W. Daniewski, *Untersuchungen über die Emulsionsbildung unter dem Einfluß von Ultraschallwellen*. Die Ultraschallwellen werden durch Piezoquarze erzeugt, die in Petroleum gelagert sind. Es stehen fünf Quarze mit den Frequenzen 150, 395, 1160, 3000 u. 9000 kHz zur Verfügung. Die Energiedichte der Schwingung wird gemessen an der Steighöhe des Petroleums; diese wird abgelesen an dem einen Schenkel eines S-förmigen Rohres, dessen anderer senkrecht nach unten gerichtet in die Fl. unmittelbar über dem Quarz eintaucht. Für die Frequenzen 150, 395 u. 1160 kHz werden diese Höhen mit den am Primärkreis des Hochfrequenzgenerators abgelesenen Wattwerten (bis zu 700) in Beziehung gebracht. Es ergibt sich nahezu Geradlinigkeit. — Gleiche Mengen W. u. Petroleum werden in dünnen Glasgefäßen bestrahlt u. diejenigen Mengen Petroleum betrachtet, die nach einer bestimmten Zeit dispergiert sind. Hierbei zeigt sich deutlich eine Frequenzabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit in dem Sinne, daß bei sehr hohen Frequenzen wie 9000 u. 3000 kHz überhaupt keine Emulsionen gebildet werden, bei 1160 kHz die ersten Ansätze dazu erkennbar werden, die dann bei niedrigeren Frequenzen immer mehr zutage treten. (Acta phys. polon. 2. 45—49. 1933. Warschau, Inst. de Physique de l'École Polytechnique.) ROGOWSKI.

W. Krestinskaja, *Das Altern der Arsentrisulfidsolte unter dem Einfluß des Lichtes. Stabilitätsveränderung der Sole in betreff der Elektrolyte*. (Unter Mitwirkung von Danitsch Dedjukina und Kisselewa.) An drei auf gewöhnlichem Wege hergestellten u. nicht dialysierten As₂S₃-Solen, welche entweder As₂O₃ oder H₂S im Überschuss enthielten, wurde die Veränderung der Stabilität gegenüber BaCl₂, HCl, KCl u. NaCl untersucht. Um die Alterung zu beschleunigen, wurden die Sole 6—13 Tage dem Licht ausgesetzt. Danach wurde vom ausgeschiedenen Nd. abfiltriert, u. die Koagulationskonz. bestimmt. — Für die Stabilität sind von Einfluß 1. die M.-Abnahme der dispersen Phase, 2. die Zunahme der H₃AsO₃-Menge in der intermicellaren Fl., 3. das Entstehen des S-Sols u. das Anwachsen der Menge desselben. — Die ersten zwei Faktoren bewirken eine Steigerung der Koagulationswerte. H₃AsO₃ ergibt mit BaCl₂ ohnedies

ein unl. $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$, wodurch das zunächst zugesetzte BaCl_2 gebunden wird, u. erst weitere Mengen koagulierend wirken können. Ein Überschuß an S macht das Sol elektrolytempfindlicher. — Daß beim Altern der As_2S_3 -Sole manchmal ein Steigen, manchmal ein Sinken der Stabilität zu beobachten ist, hängt vom Überwiegen des einen oder anderen Faktors ab, was wiederum auf die Eigg. des frischen Sols zurückzuführen ist. (Kolloid-Z. 66. 58—62. Jan. 1934. Leningrad, chem. Labor. des Pädagog. Herzen-Inst.)

GURIAN.

William James Penfold und **James Sutherland**, *Bemerkung über Bewegungen und Fällungen eines amphoterer Kolloids im elektrischen Feld bei schwacher Elektrolyse. Ein für Demonstrationszwecke geeigneter modifizierter Hardyscher Versuch.* Ein durch Gelatine geschütztes Silbersol (dessen Herst. nach der Methode von BREDIG beschrieben wird) wird in eine 0,03 mm dicke Zelle eingeschlossen u. die kataphoret. Wanderung wird mkr. untersucht. Es zeigten sich Erscheinungen (veranschaulicht durch photograph. Aufnahmen), die sich wegen ihrer leichten Darstellbarkeit besser zur Demonstration eignen als die früher von HARDY (vgl. J. Physiology 24 [1899]. 288) beschriebenen ähnlichen: Von jeder Elektrode geht eine Welle von Teilchen aus, die nach der Mitte zu wandern. 1. Bei schwach alkal. Solrk. erscheint die kathod. Welle zuerst. Etwas später erscheint die von der Anode ausgehende Welle, die aus positiven Teilchen besteht, nachdem durch die an der Anode auftretende saure Rk. die ursprünglich negativ geladenen Teilchen umgeladen worden sind. Diese anod. Welle ist dichter u. schärfer begrenzt als die kathod., da in ihr die Teilchen teilweise geflockt sind. Wo sich beide Wellen in der Mitte der Zelle treffen, flocken sie zusammen als Nd. aus, da hier eine Zone neutraler Rk. entsteht. 2. Ist das Sol schwach sauer, so entsteht die positive Welle zuerst. (Biochemical J. 26. 1839—42. 1932. Melbourne, Alfred-Hospital, Baker Inst. of Medical Research.)

ERBE.

P. Jacquet, *Über die Struktur des in Gegenwart bestimmter Kolloide erhaltenen elektrolytischen Niederschlags des Kupfers.* (Vgl. C. 1933. I. 1593.) Vf. untersucht die Wrkg. folgender Koll.: Gelatine, Eiweiß, Gummi arabicum, Gummitragant, Dextrin, Glykokoll auf die Elektrolyse des Cu u. bringt eine genaue Beschreibung der Oberflächenstruktur des elektrolyt. erhaltenen Cu. Die Koll., die am leichtesten adsorbiert werden, üben den stärksten Einfluß aus. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 74—76. 3/1. 1934.)

GAEDE.

K. Krishna Murti und **B. S. Kulkarni**, *Der Koagulationsmechanismus von kolloiden Lösungen.* Leitfähigkeitsmessungen an koagulierenden Arsentrisulfid- u. Eisenhydroxydsolen zeigen, daß zwischen dem Vorgang der Koagulation u. der Veränderung der Leitfähigkeit dabei keine Symbasie besteht. Dies liegt daran, daß die Leitfähigkeit außer durch Vorgänge, die mit der Veränderung der Teilchenzahl verknüpft sind, auch durch Desorption verändert wird. Bei der Koagulation von Solgemischen treten dazu noch Effekte, die von der Wrkg. der elektr. Ladung der einzelnen Teilchen herrühren. (Current Sci. 2. 248—49. Jan. 1934. Nagpur, C. P.) ROGOWSKI.

Wolfgang Pauli, **Eduard Russer** und **Gertrud Schneider**, *Zur allgemeinen Chemie der Kolloid-Kolloidreaktionen.* IV. Mitt. *Vergleich der Schutzkolloidwirkung von Gummi arabicum und Proteinen.* (II. vgl. C. 1933. II. 2802; III. C. 1932. II. 3064.) Das Gummi arabicum (I)-Sol verliert seine Schutzwrkg. auf hochgereinigtes Kongoblausol, sobald es durch Elektrodialyse etwa $\frac{9}{10}$ seiner Asche eingebüßt hat. Die Schutzwrkg. kann nicht durch Neutralisation mit NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wohl aber durch Behandeln des Sols mit der Asche des Rohgummis restituiert werden. In dieser dürfte das Mg die wirksame Haftgruppe für das negative lyophobe Sol beistellen, da auch nach Schüteln des elektrodialysierten I mit MgO (oder ZnO) die Schutzwrkg. wieder voll auftritt. Bei dem hochgereinigten Goldsol finden sich analoge Verhältnisse in bezug auf Schutz u. Restituierbarkeit, allerdings infolge der geringeren Aufladung desselben nicht als qualitative, sondern als quantitative Differenz zwischen Rohgummi u. elektrodialysiertem I. — Zum Unterschied vom Protein gibt es beim reinsten I weder Sensibilisierung noch Flockung der reinen lyophoben, negativen Kolloide. Die Schutzwrkg. von I ist hier nur gegen fallende Elektrolyte gerichtet. — Positive Koll., wie reinstes Nachtblausol u. Eisenoxydsol, geben hingegen erwartungsgemäß mit reinstem I Kolloid-Kolloidflockung, Schutzwrkg. gegen Elektrolyte u. (im Bereich nuclearer Aggregation) Sensibilisierung entsprechend den Ladungs- u. Konz.-Verhältnissen beider Sole. — Die bei den Proteinen auftretende Schutzwrkg. des Neutralsalzzusatzes gegen Kolloid-Kolloidflockung fehlt jedoch beim I vollständig. (Biochem. Z. 269. 158—74. 17/3. 1934. Wien, Inst. für medizin. Kolloidchemie der Univ.) KOBEL.

Carroll W. Griffin, *Die Adsorption von Wasserstoff durch Kupfer, das mit Dicyan vergiftet ist*. Die Adsorption von H_2 an Cu wird bei 0° mit verschiedenen Mengen von $(CN)_2$ gemessen. Die Giftwrkg. des $(CN)_2$ ist um so stärker, je größer die vorhandene Menge ist, vor allem bei kleineren Drucken. Vergleichshalber werden erneut Adsorptionsverss. mit CO als Gift durchgeführt; diese bestätigen die früheren (C. 1927. II. 2260) Ergebnisse; die Adsorption des H_2 wird durch das CO bei kleinen Drucken verstärkt, bei großen Drucken geschwächt, im Gegensatz zu der Wrkg. des $(CN)_2$ u. Hg-Dampfes. Vf. versucht dies auf Grund seiner früheren Annahme zu deuten, daß H_2 nicht nur adsorbiert, sondern teilweise auch im Cu gel. wird. (J. Amer. chem. Soc. 56. 845—47. 5/4. 1934. Poughkeepsie, N. Y., Vassar College, SANDERS Lab. of Chem.) ZEISE.

J. R. Katz, F. J. F. Muschter jr. und A. Weidinger, *Die lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nicht ionisierende Substanzen*. VI. Mitt. *Einfluß von aromatischen Verbindungen mit einer hydrophilen Gruppe auf die Quellung von Stärke (Kartoffelstärke)*. (V. vgl. C. 1934. I. 1021.) Bzl.-Derivv. mit einer hydrophilen Gruppe wirken quellungsfördernd. Es wurde die Verkleisterungstemp. von Kartoffelstärke als Funktion der molaren Konz. von arom. Verb. bestimmt. Se-Verb. wirken stärker als die entsprechende S-Verb. Die quellungsfördernde Wrkg. wächst mit der Länge des Moleküls. Naphthalinsulfate wirken stärker als Bzl.-Sulfate. Die β -Verb. wirkt stärker als die α -Verb. Es wird gefolgert, daß eher die Länge der Ketten als deren Gewicht die Intensität der quellungsfördernden Wrkg. bestimmt. Es werden Betrachtungen angestellt über die Lage der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche der Stärkemicelle. (Biochem. Z. 261. 15—21. 1933.) BACH.

J. R. Katz, F. J. F. Muschter jr. und A. Weidinger, *Die lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nicht ionisierende Substanzen*. VII. Mitt. *Über den Einfluß von normalen aliphatischen und von alicyclischen Verbindungen mit einer hydrophilen Gruppe auf die Quellung von Stärke (Kartoffelstärke)*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfluß der molaren Konz. von aliph. u. alicycl. Verb. auf die Verkleisterungstemp. untersucht. Die hohen Fettsäuren, Alkylsulfosäure u. Alkylschwefelsäure, wirken quellungsfördernd. Der Einfluß der Kettenlänge ist ersichtlich. Bei nichtionisierenden, n. Verb., wie A., Alkylcarbamaten, Säureamiden, wurde der gleiche Einfluß der Kettenlänge festgestellt. Die quellungsfördernde Wrkg. von alicycl. Verb. ist schwächer als bei den entsprechenden arom. Verb. (Biochem. Z. 261. 47—54. 1933.) BACH.

J. R. Katz, A. Weidinger und F. J. F. Muschter jr., *Die lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nicht ionisierende Substanzen*. VIII. Mitt. *Einfluß von Nitroverbindungen auf die Quellung von Stärke (Kartoffelstärke)*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Einführung einer Nitrogruppe erhöht die quellungsfördernde Wrkg. von aliph. u. arom. Verb. auf die Quellung von Stärke. Der Einfluß der Nitrogruppe ist bei ionisierten u. nichtionisierten Verb. prinzipiell der gleiche. Die stärkere Wrkg. des *p*-Nitrobenzoats gegenüber der *o*-Verb. wird dem längeren KW-stoffgerüst im erstgenannten Falle zugeschrieben. (Biochem. Z. 261. 433—35. 1933.) BACH.

Martin H. Fischer und Marion O. Hooker, *The lyophilic colloids: their theory and practice*. London: Bailliere 1934. 8°. 20 s. net.

B. Anorganische Chemie.

Gregory Paul Baxter und Arthur Hays Hale, *Die Atomgewichte von Jod, Kohlenstoff und Natrium. Das Verhältnis von Jodpentoxyd zu Natriumcarbonat*. Lsgg. von reinstem Jodpentoxyd werden mit reinster Na_2CO_3 -Lsg. mit Bromthymolblau als Indicator neutralisiert. $J_2O_5 : Na_2CO_3 = 3,14950 : 1$ (Mittelwert). Die größte Abweichung von diesem Verhältnis wird zu 0,00028, der wahrscheinliche Fehler zu kleiner als 0,000018 angegeben. Für die Atomgewichte von J, C u. Na ergaben sich daraus folgende Zahlenmöglichkeiten:

Für das Atomgewicht des Jods:

	C = 12,00	C = 12,005	C = 12,010
Na = 22,997	J = 126,914	126,922	126,930
Na = 22,994	126,905	126,913	126,922

Für das Atomgewicht des Kohlenstoffs:

	J = 126,915	Y = 126,917	J = 125,920	J = 126,925
Na = 22,997	12,001	12,002	12,004	12,007
Na = 22,994	12,007	12,008	12,010	12,013

Für das Atomgewicht des Natriums:

	J = 126,915	J = 126,917	J = 126,920	J = 126,925
C = 12,000	22,998	22,998	22,999	23,001
C = 12,005	22,995	22,996	22,997	22,998
C = 12,010	22,993	22,993	22,994	22,996

Vf. legen sich nicht auf einen der aufgeführten Werte fest, halten aber für wahrscheinlich, daß das Atomgewicht von Jod nicht höher als 126,92 u. dasjenige von Kohlenstoff höher als 12,00 ist. (J. Amer. chem. Soc. 56. 615—17. März 1934. Cambridge, Mass., The T. Jefferson Coolidge jr., Memorial Labor. of Harvard Univ.) E. HOFFMANN.

L. Domange, *Über die Dichten der wässrigen Flußsäurelösungen*. Die bisherigen Versuchsreihen (ECKELT 1898, WINTELER 1902) gehen nicht zusammen. Vf. benutzt ein kleines, enghalsiges Bakelitgefäß, das von 54%ig. HF nicht angegriffen wird. Gemessen wird die D. bei 15° (d_{15}^{15} oder d_{15}^{15} ?) von 5—54%ig. HF. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 469—71. 29/1. 1934.) W. A. ROTH.

Jürgen Schmidt, *Über die Zersetzung von Carbiden durch Wasser oder verdünnte Säuren*. Die durch W. oder verd. Säuren zersetzlichen Carbide lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. Gruppe: Carbide der Eisenmetalle u. des Mangans, mit der Formel Me_3C . Diesen Carbiden ist wahrscheinlich noch das Aluminiumcarbid Al_4C_3 zuzurechnen. Diese Carbide besitzen ein Gitter, in dem die C-Atome voneinander getrennt angeordnet sind. Daher erfolgt die Einw. des bei der Zers. freiverdenden Wasserstoffs auf jedes C-Atom getrennt. Die Rk. verläuft in mehreren Stufen. Primär werden CH_2 -Radikale gebildet, die entweder durch Hydrierung in Methan übergehen oder zu Äthylen polymerisiert werden. Aus dem Äthylen entstehen durch Hydrierung, Polymerisation u. erneute CH_2 -Anlagerung teilweise KW-stoffe mit höherer C-Zahl. Acetylen wird bei der Zers. dieser Carbide nicht gebildet. — 2. Gruppe: Carbide, die bei der Zers. Acetylen entwickeln. Die Bldg. von Acetylen ist in dem Vorhandensein von C—C-Bindungen im Krystallgitter dieser Carbide begründet. In diese Gruppe gehören die Carbide der Elemente der 1. u. 2. Gruppe des period. Systems, die nur C_2H_2 entwickeln, außerdem noch die Carbide $Al_2(C\equiv C)_3$ u. $Ce_2(C\equiv C)_3$, die ebenfalls reines Acetylen abspalten. Die Carbide der seltenen Erden u. des Urans bilden neben Acetylen noch andere ungesätt. u. gesätt. KW-stoffe. Die Zus. der Rk.-Gase schwankt mit den Zers.-Bedingungen. Diese Carbide besitzen das Gitter des CaC_2 oder ein diesem sehr ähnliches. Ihr abweichendes Verh. bei der Zers. wird auf den Übergang des Metalles bei der Zers. aus der zweiwertigen Form in die drei- bzw. vierwertige begründet. — 3. Gruppe: Allylenbildende Carbide. In dieser Gruppe ist nur das Mg_2C_3 bekannt. Da der Aufbau seines Krystallgitters bisher nicht untersucht wurde, kann über den Zers.-Mechanismus nichts Sicheres ausgesagt werden. Die Abspaltung von reinem Allylen läßt nur auf das Vorhandensein von C—C—C-Bindungen im Krystallgitter schließen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 170—74. April 1934. Breslau, Techn. Hochsch., Institut. f. chem. Techn.) E. HOFFMANN.

Anton B. Burg, *Die Isolation von Chlordiboran; einige Beiträge zur Hochvakuumtechnik bei der chemischen Bearbeitung flüchtiger Substanzen*. Bei der Einw. von Wasserstoff auf Bortrichlorid entsteht während der elektr. Entladung Chlordiboran (B_2H_4Cl) in Form einer äußerst instabilen Substanz, deren Isolation Vf. nach geeigneter Modifikation der von STOCK entwickelten Hochvakuummethoden (vgl. C. 1921. III. 208) gelang. B_2H_4Cl wird dabei aus einem Gemisch mit B_2H_6 (einer der Ausgangssubstanzen) durch langsame fraktionierte Dest. bei -150° , bei der das Diboran übergeht, getrennt; bei -120° erfolgt dann auch die Trennung des Chlordiborans von Penta- u. Tetraboran u. von einem konstant sd. Gemisch von Bortrichlorid-Chlordiboran. Das von allen Beimengungen durch wiederholte Dest. gereinigte Chlordiboran besitzt bei $-78,5^\circ$ eine Dampftension von 18 mm u. schm. bei -142° . (J. Amer. chem. Soc. 56. 499—501. März 1934. Chicago, Univ., George Herbert Jones Labor.) E. HOFFMANN.

Günther Balz und Erich Mailänder, *Über das Nitrosylborfluorid und seine Umsetzung mit Alkalifluoriden*. Zur Darst. größerer Mengen von rohem NOBF_4 leiten Vff. in eine konz. Lsg. von Borfluorwasserstoffsäure (0,80—0,82 g HBF_4 in 1 cm), die sich in einem Pt-Tiegel befindet, so lange Stickstofftrioxyd ein, bis der Tiegelinhalt fast vollständig zu einem Brei von NOBF_4 erstarrt u. kein N_2O_3 mehr absorbiert wird ($2\text{HBF}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{NOBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Der farblose, durchscheinende Nd. wird scharf abgesaugt u. abgepreßt. Durch Konz. des Filtrates u. erneutes Einleiten von N_2O_3 läßt sich noch eine weitere Menge NOBF_4 gewinnen. Das über P_2O_5 u. CaO im Vakuum getrocknete Prod. wurde durch Vakuumsublimation gereinigt. Vff. verwenden ein Vakuum von $1/100$ mm Hg u. eine Temp. von 200—250°. Sublimationsprod. bildet farblose, harte, kristalline Krusten von NOBF_4 . Eig.: unl. in k. konz. H_2SO_4 , $D_{25}^{25} = 1,191 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Mit Alkalifluoriden, z. B. NaF , setzt sich das NOBF_4 unter Bldg. von NOF um. Diese Rk. wird von Vff. zu einer präparativen Darst.-Methode für NOF in größeren Mengen ausgearbeitet. Mit Hilfe von CO_2 -Alkohol-Kältegemischen verflüssigen Vff. das NOF zu einer bläulichen Fl. Übereinstimmend mit O. RUFF u. seinen Mitarbeitern stellen Vff. die große Rk.-Fähigkeit von NOF erneut fest. Charakterist. für NOF ist die Rk. mit rotem Phosphor, der bei Berührung mit NOF -Gas sofort entflammt. B entzündet sich im NOF u. verbrennt mit grüner Flamme. Jod u. S reagieren dagegen nicht mit NOF . Geringe Mengen von H_2O zers. NOF unter Bldg. von N_2O_3 u. HF . P_2O_5 reagiert mit NOF unter Bldg. von POF_3 u. N_2O_3 . Beim Einleiten von NOF in fl. SO_2 entsteht ein Kondensationsprod. wahrscheinlich der Zus. $\text{NOF} \cdot \text{SO}_2$, farblose, glitzernde Krystallblättchen bei -79° , unzers. unsublimierbar, bei Zimmer-temp. farblose Fl. unter Luftabschluß. An SeO_2 lagert sich NOF nicht an; mit BF_3 Bldg. von NOBF_4 . (Z. anorg. allg. Chem. 217. 161—69. 24/3. 1934. Stuttgart, Labor. f. anorgan. Chem. u. anorgan.-chem. Technol. d. Techn. Hochsch.) E. HOFFMANN.

L. Andrieux und M. Doderò, *Über die Elektrolyse geschmolzener Silicate und die Darstellung von Silicium und Siliciumverbindungen*. Vff. untersuchen, wie weit sich Si u. Si-Verbb. nach der Methode von ANDRIEUX (vgl. C. 1930. I. 2071) durch Elektrolyse der Silicate oder Metalloxyde gel. in geschm. Silicaten darstellen lassen. Durch Zusatz von Halogensalzen, wie LiF oder LiCl , gelingt es, die zur Erzielung guter Ausbeuten notwendige Temp. auf 800—950° zu erniedrigen. Es werden dabei folgende Prodd. erhalten: Si-Li-Legierungen, die kristallisiertes Si enthalten, Li-Si-Verbb. u. geringe Mengen Si-Eisenverbb., Fe stammt von der Kathode. Bei niedriger Temp. nimmt die Menge des kristallisierten Si ab u. die Legierung zeigt charakterist. Eig., sie verbrennt an der Luft mit leuchtender Flamme. Es wird auf die Gleichheit dieser Verb. mit einem von MOISSAN beschriebenen Silicid hingewiesen. Der Rk.-Mechanismus wird diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 753—55. 19/2. 1934.) GAEDE.

E. B. Wilson, *Reinigung von Natriummetall*. Na wird in Streifen von $1/4$ Zoll Dicke in einer Flasche mit Toluol bedeckt durch Erhitzen zum Kochen zum Schmelzen gebracht u. dann in ein Becherglas gegossen, wobei Oxyd, Carbonat usw. zurückbleiben. Vor dem Erstarren wird durch leichtes Rotieren die große Na-Kugel in kleinere von gewünschter Größe zerlegt. Auch kann das plast. Metall noch mit einem Glasstab unter Rühren zerteilt werden. Filtration des geschmolzenen Metalles durch Drahtnetz oder Glaswolle erwies sich als unzweckmäßig. Es kann direkt in Verwendungsflaschen abgezogen werden. Auch zum Aufbewahren von Na eignet sich Toluol besser als Kerosin, weil reiner u. weniger wasserdurchlässig. (J. chem. Educat. 10. 395. 1933. New York, City.) GROSZFIELD.

Hugo Fredholm, *Das Verhalten des Magnesiumions zu Ammoniak in wässriger Lösung*. I. Nach einer Zusammenfassung der bisherigen Unterss. über die Einw. von NH_3 auf Mg-Salze im trockenen Zustand u. in wss. Lsgg., die von einer Reihe von Forschern unternommen worden waren, diskutiert Vf. die allgemeinen Methoden der Unters. von Komplexen in wss. Lsg. u. die Möglichkeit ihrer Anwendung zur Best. von Magnesiumionammoniakaten. Für die Messung der Metallionkonz., die meist potentiomet. durchgeführt wird, ist das Vorhandensein einer sich zu dem betreffenden Metallion reversibel einstellenden Elektrode Grundbedingung. Da keine solche Mg-Elektrode bekannt ist, versagt diese Methode zurzeit noch. Die Messung der Konz. des freien NH_3 durch Verteilungs- u. Tensionsmessungen ist in diesem Falle möglich. Weitere Methoden sind die Best. der Ammonkonz. u. die Unters. opt. Eig. wie Lichtabsorption u. Ramanspektren der Lsgg. Für die Mg-Salze geeignet sind Lichtabsorptionsmessungen u. möglicherweise Aufnahme von Ramanspektren unter Verwendung sehr großer Dispersion, zur Erzeugung des Rotationsspektrums, ungeeignet Aufnahme von

Ramanspektren mit kleiner Dispersion, weil im Falle der Mg-Komplexionen keine starke, einer spezif. Vibrationsfrequenz evtl. Komplexionen entsprechende Linie erhalten wird. Vf. berichtet sodann ausführlich über Verteilungsvers. von NH_3 zwischen CHCl_3 u. wss. Mg-Salzlsg. verschiedener Konz. Auf Grund der Ergebnisse u. der Koordinationszahl 6 von Mg kommt Vf. zu der Annahme, daß in einer wss., ammoniakal. Mg-Salzlsg. Komplexionen der Formel $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{NH}_3]^{++}$ anzunehmen sind. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 203—13. 24/3. 1934. Lund, Chem. Instit. d. Univ., Anorgan. Abtlg.)

E. HOFFMANN.

Julius Daliétos, *Das Verhalten des Chroms bei Gegenwart von Acetationen*. Bei Einw. k.-gesätt. Na-, Ca-Acetatlg. bzw. Eg. auf eine Lsg. von Chromalaun oder Chromchlorid entsteht auch bei Abwesenheit von Fe-III- bzw. Al-Salzen ein blaßgrüner Nd. von bas. Chromiacetat. Das entstandene Salz löst sich aber bei Zimmertemp. nach längerem Stehen, oder beim Erwärmen bis zum Kp. unter Bldg. komplexer Salze der bekannten 3-säurigen Hexaacetato-Chrombase $[\text{Cr}_3(\frac{\text{CH}_3\text{COO}}{\text{H}_2\text{O}})_6](\text{OH})_3$ mit blauvioletter Färbung auf. Aus dieser Lsg. ist das Chrom nur nach längerem Kochen durch NH_3 fällbar. Bei der Trennung der Metalle der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe — falls die zu untersuchende Substanz außer Al, Cr, Fe, Mn, Zn auch Essigsäure bzw. Acetate enthält — findet sich das Cr als Komplexsalz, wird deshalb nicht oder nur zum Teil mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällt u. stört so den Gang der Analyse. Vf. schlägt deshalb, um die Zerstörung des Komplexsalzes vor dem üblichen Gang der Analyse zu bewirken, vor, 1. die Substanz zur Vertreibung der Essigsäure einige Minuten mit konz. HCl zu kochen, die Salzsäure dann mit Na_2CO_3 -Lsg. abzustumpfen, H_2O_2 zuzugeben, gut zu kochen u. h. zu filtrieren. Das Filtrat muß klar u. rein gelb sein. Im Nd. befinden sich Al, Fe, Mn u. Zn, die wie üblich getrennt werden; oder 2. die 2. Trennung beruht auf Zugabe von überschüssiger FeCl_3 -Lsg. u. darauffolgendem Kochen, wodurch das entstandene Komplexsalz zerstört wird u. die gesamte Essigsäure als bas. Ferriacetat ausfällt, welches das gesamte Al u. Cr mitreißt. Es wird abfiltriert u. nach Waschen mit h. W. wird der Nd., ohne ihn vorher zu lösen, mit KOH- oder NaOH-Lsg. u. H_2O_2 behandelt, wobei alles Al bzw. Cr als Aluminat bzw. Chromat in Lsg. geht. Die weitere Trennung erfolgt nach dem gewöhnlichen Analysenverf. (Z. anorg. allg. Chem. 217. 189—92. 24/3. 1934. Athen, Pharmazeut.-chem. Labor. d. Univ.)

E. HOFFMANN.

Arthur A. Blanchard und Manly M. Windsor, *Ein Kennzeichen der Hydride von Eisen- und Kobaltcarbonyl*. Die Existenz der beiden Hydride $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ u. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ führt zu einer exakten Bestätigung der These, daß die Elektronenzahl von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sich in allen flüchtigen Carbonylen wiederholt. Um dies zu erreichen, muß das Kobalt-tetracarbonyl sich entweder polymerisieren $(\text{CO})_2\text{CoCO} : \text{COCo}(\text{CO})_3$ oder Wasserstoff anlagern $(\text{CO})_4\text{CoH}$. Da die volle Elektronenzahl durch die Bldg. letzterer Verb. erreicht ist, ist eine weitere Addition von Wasserstoff nicht wahrscheinlich. Ebenso verhält sich Eisentetracarbonyl: es addiert entweder Wasserstoff zu $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ oder trimerisiert sich zu nebenstehender Formel. Immer wird zugleich eine dem Nickeltetracarbonyl analoge

Struktur erreicht. In dem gemischten Nitrosylcarbonyl des Kobalts $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ wird ebenfalls $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Struktur erreicht, weil die NO-Gruppe infolge ihrer 3 Elektronen, die sie an das Zentralatom abzugeben vermag, sowohl CO als auch H ersetzt. (J. Amer. chem. Soc. 56. 826—27. 5/4. 1934. Cambridge, Mass., The Research Labor. of Inorg. Chem., Mass., Instit. of Technol.)

E. HOFFMANN.

Alfred Stock, *Über Verdampfung, Löslichkeit und Oxydation des metallischen Quecksilbers*. (Nach Versuchen von **Friedrich Cucuel**, **Franz Gerstner**, **Herbert Köhle** und **Hermann Lux**.) Unter Ausschluß von O_2 oder Luft lösen sich in W. (oder verd. KOH oder KCl-Lsg.) bei 20° 0,02—0,03 γ Hg/ccm, bei 85° 0,3 γ , bei 100° 0,6 γ . An der Luft findet eine stärkere Lsg. statt, da sich das Hg oxydiert (Bestätigung durch Potentialmessung). Beim Durchleiten von O_2 wird nach 2 Monaten eine Sättigung erreicht, es haben sich 39,5 γ Hg/ccm gel., genau der Löslichkeit von HgO entsprechend (= 42,6 γ HgO/ccm). — In 5% KOH löst sich das Hg stärker als in W.: nach 20 Tagen 58,2 γ HgO/ccm, in 10% KOH 146 γ HgO/ccm, in starker KOH 160 γ . In 5% KCl lösen sich 26 γ HgCl/ccm, in 10% KCl 57 γ , in Ringerlsg. 2,8 γ HgCl/ccm. — W. nimmt aus Hg-haltiger Luft einen kleinen Teil Hg auf. — HgO gibt in die Luft Hg ab entsprechend einem Hg-Druck von $2,8 \cdot 10^{-4}$ mm bei 20° u. $6,3 \cdot 10^{-4}$ mm bei 30° ; aus wss. oder KOH enthaltender HgO-Lsg. wird ebenfalls Hg in gleichen Konz. abgegeben. —

Blut nimmt das Hg aus der Luft quantitativ auf. Bzl. löst $1\frac{1}{2}$ — 2γ Hg, eine Oxydation durch Luft findet hier nicht statt. — Aus Hg-haltiger Luft (6γ Hg/1000 ccm) nehmen in $1\frac{1}{2}$ Tage auf: Filtrierpapier (10×10 cm) 3 — 4γ Hg, Baumwollstoff $2,7$, Leinestoff $4,0$, Seidenstoff $3,5$, Kunstseidenstoff $2,0$, Wollstoff $0,3$, Kohlensäure 200. — In einen langsam (1 l/Stde.) über eine Hg-Fläche von 30 qcm geleiteten Luftstrom gehen über durch eine 1 cm hohe Schicht von: W. $0,2\gamma$ Hg/1000 ccm, Bzl. 6 , Paraffinöl $0,2$, Glycerin $0,5$, CS₂ 3 , SCl₂ 6 , Phenylsenföl 9 , S-Blumen 10 , P₄S₃ 12 , Silicagel 1 , Aktivkohle nichts, nach 3 Monaten 1 , mit J imprägnierte nach 5 Monaten nichts. — Um einen Luftstrom von bestimmter Hg-Konz. zu erhalten, muß die Luft sorgfältig getrocknet werden. (Z. anorg. allg. Chem. **217**. 241—53. 7/4. 1934. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

REUSCH.

M. L. Nichols und C. O. Willits, *Reaktionen von Nefflers Lösung*. Trockenes NH₃-Gas reagiert mit HgJ₂ unter Bldg. einer Monomercuriammoniumverb.: NH₃ + HgJ₂ → NH₃·HgJ₂. Von dieser reagieren wieder 2 Moll. miteinander u. bilden als stabiles Endprod. NH₂Hg₂J₃: $2(\text{NH}_3 \cdot \text{HgJ}_2) \rightarrow \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3 + \text{NH}_4\text{J}$. Gemäß der Theorie von FRANKLIN ist NH₂Hg₂J₃ als eine bas. Aminomercuriverb. aufzufassen, in welcher die HO-Gruppe einer hypothet. Mercurisäure durch eine NH₂-Gruppe ersetzt ist. In dem System HgJ₂, NaJ u. H₂O wird HgJ₂ durch NaJ in Form der II. Verb. HgJ₂· 2 NaJ gel. Auf Zusatz von NaOH zu einer solchen Lsg. von HgJ₂· 2 NaJ wird HgO gebildet, das wahrscheinlich in analoger Weise wie von BUGARSKY am Beispiel NaOH, HgBr₂, NaBr, H₂O beschrieben, entsteht: HgJ₂· 2 NaJ + 2 NaOH + n H₂O → HgO + 4 NaJ + ($2 + n$) H₂O. NESSLERS Lsg. stellt ein System dar, das dem, aus dem HgJ₂· 2 NaJ entsteht, ident. ist. Wird zu dieser Lsg. eine wss. Lsg. von NH₃ gefügt, so reagiert dieses mit dem gel. HgJ₂· 2 NaJ. Es entsteht NH₂Hg₂J₃: $2(\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{NaJ}) + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3 + 2 \text{NaJ} + \text{NH}_4\text{J}$. Voraussetzung für einen solchen Rk.-Verlauf ist allerdings, daß das Verhältnis (NH₃)/(HgJ₂· 2 NaJ) klein ist, d. h. daß die NH₃-Konz. verhältnismäßig sehr gering ist. Auch die HgJ₂· 2 NaJ ist in den NESSLERSchen Lsgg. gering. Hohe NaOH-Konz. begünstigen dagegen jede Rk. mit diesem Reagenz, weil sie die Bldg. von kolloidalem NH₂Hg₂J₃ fördert. Dieses kolloidale NH₂Hg₂J₃ bildet aber gerade die Farbstanz der mit NESSLERS Reagenz versetzten NH₃-Lsgg. Aschenfreie, alkal. Gelatine stabilisiert noch das kolloidale NH₂Hg₂J₃. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 769—74. 5/4. 1934. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

E. HOFFMANN.

Charles A. Kraus und E. Seaton Carney, *Verbindungen zwischen Germanium und Wasserstoff: Einige ihrer Reaktionen und Derivate*. I. Die Herstellung von Monogerman. II. Natriumtrihydrogermanid. Außer Kohlenstoff ist Germanium das einzige bekannte Element, das unpolare Verbb. mit Wasserstoff ergibt, die unter den gewöhnlichen Bedingungen stabil sind. — 1. Darst. von GeH₄ u. NaGeH₃. Germaniumwasserstoff wird in Ausbeuten von 60 — 70% erhalten, wenn Magnesiumgermanid Mg₂Ge mit Ammoniumbromid in fl. Ammoniak behandelt wird. Bei dieser Arbeitsweise entsteht ein Gemisch verschiedener Germane, die durch Einleiten in eine Lsg. von Na in fl. NH₃ voneinander getrennt werden. Dabei entsteht aus dem Monogerman Natriumtrihydrogermanid, Digerman wird direkt in NaGeH₃ übergeführt. Aus den höheren Germanen entsteht NaGeH₃ u. Na₂GeH₂. Aus den erhaltenen Natriumsalzen entsteht auf Zusatz von NH₄Br nur Monogerman in sehr reiner Form. — 2. Eig.: NaGeH₃, fest, weiß, sl. in fl. NH₃, unl. in Äthylamin, reagiert schnell mit Sauerstoff, zers. sich langsam bei den Temp. von fl. NH₃ unter Gelbfärbung. Reines NaGeH₃ zers. sich bei Temp.-Erhöhung unter Wasserstoffentw. u. Bldg. von NaGe. Behandlung dieser letzten Substanz mit NH₄Br führt zu (GeH)_x, der sich beim Erhitzen in Ge u. H zers. Die Oxydation von NaGeH₃ führt zu NaOGe(OH)₃, einer weißen, festen, leicht W. abspaltenden Substanz. — 3. NaGeH₃ kristallisiert aus einer Lsg. von fl. NH₃ mit 6 Moll. Krystallammoniak als NaGeH₃· 6 NH₃: die 6 Moll. NH₃ können stufenweise abgespalten werden. Bei -33° werden nun bei wechselnder Konz. von NH₃ die zwischen NH₃ u. NaGeH₃ auftretenden Gleichgewichte untersucht. Es bilden sich dabei vier feste Phasen aus: NaGeH₃· 6 NH₃, NaGeH₃· $4,5$ NH₃, NaGeH₃· 2 NH₃ u. NaGe·H₃. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 765—68. 5/4. 1934. Providence, R. J., Chem. Labor. of Brown, Univ.)

E. HOFFMANN.

William M. Craig und G. Wilson Drake, *Darstellung und Eigenschaften von Gallium und Galliumtrichlorid*. Noch Spuren von Gallium können leicht u. rasch aus den bei Reinigung des Zinks anfallenden Bleirückständen mit Hilfe des GaCl₃ gewonnen werden. Es wird dabei folgendermaßen verfahren: Ungefähr 1 kg des Bleirückstands

wird in einer Porzellankasserole geschm. u. 80 g Bleichlorid zugefügt. Man erhitzt bis zum F. des PbCl_2 (501°) u. läßt die Temp. ungefähr 5 Min. unter Umrühren. Es bilden sich die Chloride von Ga, In, Zn, die sich in PbCl_2 lösen. Nach dem Abkühlen wird die M. mit verd. HCl ausgelaugt u. nach Zusatz von W. abfiltriert. Das im Filtrat enthaltene Ga-II wird in der Hitze mit 30 ccm HNO_3 zu Ga-III aufoxydiert. Nach Ausfällen des Pb mit H_2SO_4 wird die saure Lsg. teilweise mit 20 g Na_2CO_3 abgestumpft u. das Galliumhydroxyd durch vorsichtige Zugabe von $(\text{NH}_4)\text{OH}$ als Nd. erhalten. Durch Auflösen des filtrierten Nd. in KOH u. elektrolyt. Behandlung der Lsg. wird daraus rohes Ga erhalten, das entweder durch Erhitzen unter vermindertem Druck oder über das Chlorid gereinigt wird. — Eigg. von Ga: F. 29,755°, D.²⁵ = 5,903 g/ccm; Atomvol. = 11,81. Reines Gallium neigt kaum zur Unterkühlung, wie dies von unreinem berichtet wird. — Eigg. von GaCl_3 : Kp.₇₆₀ = 199,6°, F. 76,65°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 584—85. März 1934. Lubbock, Texas, Chem. Labor. of the Texas Technological College.)

E. HOFFMANN.

[russ.] Alexander Nikolajewitsch Reformatski, Anorganische Chemie. Lehrbuch. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933. (400 S.) Rbl. 4.50.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Herbert P. Whitlock, *Ein Jahrhundert Fortschritt in der Krystallographie.* (Amer. Mineralogist 19. 93—100. März 1934. American Museum of Natural History.)

SKALIKS.

B. N. Artemjew, *Materialien zur Mineralogie des Zinnsteins und einiger anderer pegmatitischer und pneumatolytischer Mineralien.* Zus., Vork. u. Formen von Zinnstein, Wolframit, Beryll, Columbit, Tantalit u. Monazit. Abhängigkeit der krystallograph. Formen u. der mittleren Korn- u. Krystallgröße von der Zus. u. dem genet. Typus. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. R.] [7] 1933. 1125—44.)

R. K. MÜLLER.

Heikki Väyrynen, *Über das Nickelerz von Petsamontunturit und seine Untersuchung.* Geolog. schließen sich die Erzvorkk. den peridotit. Intrusivgesteinen an. Sie sind jedoch nicht direkte Aussonderungen aus dem Gesteinsmagma, sondern besondere Intrusionen von Erzmagma während der tekton. Bewegungen nach der Verfestigung der Intrusivgesteine. Darum erscheinen die Erze immer an den Stellen der kräftigsten Biegung u. zeigen die größte Erstreckung in der Richtung der Faltenachse. — Die Erzmenge ist zu 1 875 000 t mit einem Geh. von 1,61% Ni u. 1,32% Cu geschätzt worden. Im Ausbiß ist der Metallgeh. größer, 2,80% Ni u. 1,58% Cu, tiefer jedoch etwas kleiner. Der Co-Geh. ist sehr niedrig. Kleinere Mengen von Pt, Pd u. Ag sind nachgewiesen worden, Au nur unbedeutend. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 7. 11—15. Febr. 1934. Helsinki.)

ROUTALA.

—, *Der Asbest. Sein Vorkommen in Frankreich.* Überblicke über die Formen u. Lagerstätten des Asbests. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réün. 37. 37—40. 31/1. 1934.)

R. K. MÜLLER.

O. Bottini und E. M. Giannico, *Die Vesuvgegend. Chemisch-geoagrologische Untersuchung.* — Die Ebenzone. (Vgl. C. 1933. II. 113.) (Ann. Speriment. agrar. 12. 25 Seiten. 1 Karte. 1933. Portici, Landw. Hochsch., Lab. f. Agrarchemie.)

R. K. MÜ.

Bruno Müller, *Basaltgänge als Grundwasserscheider, Quelllinien und Mineral-spender.* Es wird die Einw. von Basaltgängen im Sandsteingebiet auf Grundwasserbewegung, Auftreten von Quellen u. die Mineralisierung von Thermalwasser bei Berührung mit Basaltgängen an Beispielen im böhm. Mittelgebirge erläutert. (Z. dtach. geol. Ges. 85. 579—85. 1933. Reichenberg, Böhmen.)

MANZ.

Carl Genser, *Radioaktive Heilquellen in Deutschland.* Die in Deutschland zahlreich, in vielseitiger Zus. u. mit hohem Radioaktivitätsgeh. vorhandenen Heilquellen treten im wesentlichen in dem erzgebirg.-vogtländ.-fichtelgebirg. Gebiet als Ra-Emanationswässer, in einzelnen Fällen mit geringem Ra-Salzgeh. oder im südwestdeutschen Gebiet des Mainzer Beckens u. der oberrhein. Tiefebene als Ra-Salzwässer mit Geh. an festen radioakt. Stoffen auf. Die bis jetzt höchst akt. Wässer von Oberschlema u. Bad Brambach sind Spaltenwässer, deren Emanationsgeh. auf sekundäre, durch Absetzung u. chem. Anreicherung (Sulfatfällung) an den Spaltenwänden entstandene radioakt. Mineralien zurückzuführen ist, der von einer verhältnismäßig

kleinen W.-Menge aufgenommen wird. (Z. dtsh. geol. Ges. 85. 482—95. 1933. Würzburg.)

MANZ.

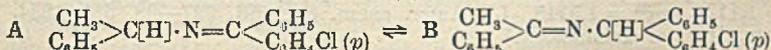
- [russ.] Dmitri Ssemenowitsch Beljankin, Einführung in die Krystallographie u. Mineralogie. Teil I. Krystallographie. Leningrad: Kubutsch 1934. (136 S.) 2 Rbl.
- [russ.] Ssergei Alexandrowitsch Jakowlew, Lehrbuch der Geologie. 7. umgearb. u. erg. Aufl. Leningrad-Moskau-Nowossibirsk: Gorgeoneftisdat 1933. (280 S.) 4 Rbl.
- Robert Potonié, Zur Mikrobiotanie der Kohlen und ihrer Verwandten. Unter Mitw. von Friedrich Loose u. Carl Wicher. Hrg. v. d. Preuß. Geol. Landesanstalt. Berlin: Vertriebsstelle d. Preuß. Geol. Landesanst. 1934. (212 S.) gr. 8° = Arbeiten aus d. Institut f. Paläobotanik u. Petrographie d. Brennsteine. Bd. 14. nn M. 11.25.
- Francis de Quervain und Max Gschwind, Die nutzbaren Gesteine der Schweiz. Bern: Huber 1934. (XII, 456 S.) gr. 8°. Lw. Fr. 14.40; Fr. 18.—
- [russ.] Jakob Wladimirowitsch Ssamoilow, Mineralog. Aufsätze. Mineralogie der gediegenen Elemente, der sulfid. Verbbl., der Oxyde u. einiger Silicate. Moskau-Leningrad-Nowossibirsk: Gos. nautsch.-geol.-neft. isd. 1934. (180 S.) Rbl. 2.25.

D. Organische Chemie.

William Chalmers, *Der Mechanismus von Makropolymerisationen*. Nach Definition der Begriffe „Polymerisation, Kondensation, Makropolymerisation, Heteropolymerisation u. a.“ wird der Mechanismus der *Makropolymerisation* (Polymerisation unter Bldg. großer Moll.) diskutiert. Die Theorie eines „*Stufenreaktionsmechanismus*“ (vgl. WHITBY, C. 1931. II. 1070; STAUDINGER u. BREUSCH, C. 1929. I. 1814; MEYER u. MARK, Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe 1930, S. 69) wird mit einigen idealisierenden Voraussetzungen ausführlich mathemat. diskutiert. Diese Theorie fordert hauptsächlich Bldg. von dimeren bzw. niederen Polymerisaten. Deshalb wird sie für den Verlauf der Makropolymerisation verworfen u. ein „*Kettenmechanismus*“ angenommen, der 1. in einer Aktivierung des Monomeren u. 2. einer Verkettung der aktivierten Moll. besteht. Im Vergleich zu 1. verläuft 2. unmeßbar schnell. Dieser Mechanismus soll für Makropolymerisationen bei höheren Temp. gelten, falls nicht übermäßig große Moll. entstehen. Es wird ferner positive u. negative Katalyse bei Makropolymerisations-Rkk. diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 56. 912—22. 5/4. 1934. Vancouver, Canada, Pacific chem. Ind. Res. Lab.)

SCHÖN.

C. K. Ingold und **C. L. Wilson**, *Optische Aktivität bei tautomerer Umlagerung*. II. *Vergleich der Racemisierungsgeschwindigkeit einer tautomeren Substanz mit der Geschwindigkeit ihrer tautomeren Umwandlung*. (I. vgl. C. 1934. I. 3190.) In der 1. Mitt. wurde gezeigt, daß opt.-akt. A bei der tautomeren Umlagerung racem. B liefert. Da die Umwandlung von A in B reversibel ist, so muß A unter den Bedingungen, die zur Einstellung der Gleichgewichtsmischung führen, fortschreitend seine opt. Aktivität verlieren, da die ursprüngliche Substanz durch solche ersetzt wird, die sich aus B bildet. Vff. haben nunmehr die Racemisationsgeschwindigkeit von A, sowie seine Isomerisationsgeschwindigkeit u. die entsprechende Gleichgewichtskonstante bestimmt. Unter der Annahme, daß opt.-akt. A nur über inakt. B in inakt. A verwandelt werden kann, läßt sich die Racemisation von A zur Zeit t durch Berechnung des Drehvermögens von A als Bruchteil x des Wertes zur Zeit $t = 0$ gut ausdrücken. Unter Zuhilfenahme der Geschwindigkeitskonstanten k_1 (für $A \rightarrow B$) u. k_2 (für $B \rightarrow A$) berechnet sich: $x = (k_1 + k_2) / (k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t})$ (1). Da die rechte Seite der Gleichung von der polarimetr. Unters. vollkommen unabhängig ist, so hat man nur den Verlauf der Drehung mit dem der Kurve der Gleichung (1) zu vergleichen, um Aufschluß über den Zusammenhang zwischen der Racemisationsgeschwindigkeit u. der Umwandlungsgeschwindigkeit zu erhalten. Gleichung (1) gilt ganz allgemein für Racemisation durch reversible Umlagerung in ein einziges inakt. Tautomeres. Für den untersuchten Fall ergab sich völlige Identität zwischen beobachteter u. berechneter Racemisationsgeschwindigkeit. Wird die Tautomerisation ionentheoret. betrachtet, so ergibt sich folgendes Schema: $A \rightleftharpoons \text{Ionen} \rightleftharpoons B$. Hiernach sind 2 Fälle von Racemisation zu unterscheiden, entweder Racemisation durch Tautomerisation (α) oder Racemisation durch Ionisation (β).



Nach (α) bleibt die opt. Aktivität in den Ionen erhalten u. geht nur bei der Bldg. des Isomeren verloren, während nach (β) die Aktivität in den Ionen verloren geht, unabhängig von ihrer Umwandlung in das Isomere. Berechnung der x -Werte nach diesen

beiden Hypothesen ergibt, daß, sofern aus einem einzigen Beispiel Schlüsse gezogen werden können, die Hypothese (α) die wahrscheinlichere ist, woraus sich die Folgerung ziehen läßt, daß mesomere Ionen im allgemeinen mehr oder minder befähigt sind, die opt. Aktivität eines verwandten Tautomeren, in dem der Verknüpfungspunkt der beweglichen Gruppe das Asymmetriezentrum ist, zu behalten, wie dies KUHN u. ALBRECHT (C. 1927. II. 1009), sowie andere Autoren für die Anionen von Nitroparaffinen, $R^1R^2CH \cdot NO_2$, endgültig gezeigt haben. Es ist nicht zu erwarten, daß die besonders hohe opt. Stabilität, die diese speziellen Anionen zeigen, notwendigerweise in anderen Fällen wiederkehrt. Doch wurde von LEUCHS u. WUTKE (Ber. dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 2425) bei der Bromierung eines akt. Ketons, $R^1R^2CH \cdot CO \cdot R^3$, ein akt. α -Bromderiv. erhalten. In diesem Fall ist das Ketoenolanion opt. Aktivität fähig u. kann sie für die Zeit des Halogenangriffs beibehalten. Demnach ist das Beibehalten der opt. Aktivität für eine gewisse Zeit nicht nur Nitroparaffinanionen eigentümlich. (J. chem. Soc. London 1934. 93—97. Jan. London, Univ. College.) CORTE.

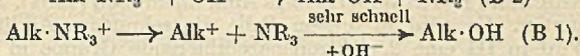
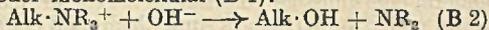
Christopher L. Wilson, *Optische Aktivität bei tautomerer Umlagerung. III. Konstitutionelle und katalytische Einflüsse auf die Racemisationsgeschwindigkeiten prototroper Verbindungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. führt Beispiele an, die darauf hindeuten scheinen, daß die Racemisationsgeschwindigkeit tautomerer Verb. ganz allgemein der Isomerisationsgeschwindigkeit äquivalent ist. Auf Grund der Erfahrung, daß die Racemisationsgeschwindigkeit von Verb. R^1R^2CHX ($X = CO_2, CN, NO_2$) genau den gleichen konstitutionellen u. katalyt. Einflüssen unterliegt, wie die prototrope Umwandlung, ist schon wiederholt gefolgert worden, daß die Racemisation dieser Verb. eine Folge prototroper Umwandlung ist. Gerade wie bei der Prototropie, so spielen auch bei der Racemisation sowohl Basen wie Säuren als Katalysatoren eine bedeutende Rolle. Die Wrkg. bas. Katalysatoren hängt von ihrer Stärke ab, was zu der Reihenfolge $NaOR > NaOH > H_2O$ führt. Bei beiden Umwandlungen sind bas. Katalysatoren wirksamer als saure. — Bzgl. des Einflusses verschiedener Gruppen X auf die Racemisationsgeschwindigkeit ergibt sich die gleiche Reihenfolge, wie für die Erleichterung der prototropen Beweglichkeit, nämlich: $COO^- < CONH_2 < COOH < COOR < COCl < COR < CN$. Wirkt eine der Gruppen R_1 oder R_2 elektronenanziehend, so nimmt die opt. Labilität der Verb. zu. — Bzgl. des Einflusses verschiedener Alkylgruppen auf die Racemisationsgeschwindigkeit ergibt sich an Hand der Vers. von AHLBERG (C. 1928. I. 2372) mit den Säuren $SO_2(CHR \cdot COOH)_2$ bei bas. Katalyse für die Erleichterung die Reihenfolge: $CH_3 > C_2H_5 > \beta\text{-}C_3H_7$, während andererseits BACKER u. MULDER (C. 1928. I. 2801) für Verb. $H_2O_3As \cdot CHR \cdot COOH$ bei saurer Katalyse die Reihenfolge $\alpha\text{-}C_3H_7 > C_2H_5 > CH_3$ fanden, was infolge der Änderung des katalyt. Mechanismus auch zu erwarten war. Ebenfalls in Analogie zur Dreikohlentstoffprototropie üben Arylgruppen einen besonders aktivierenden Einfluß auf die Racemisation aus. Für die Größe der Erleichterung der Racemisation bei bas. Mechanismus ergibt sich die Reihenfolge: $C_6H_5 > CH_2 \cdot COOH > CH_3 > CH_2 \cdot COO^- > C_2H_5$. — Alle beschriebenen Verallgemeinerungen wurden aus Beispielen der Literatur gewonnen, bzgl. derer auf das Original verwiesen werden muß. (J. chem. Soc. London 1934. 98—99. Jan. London, Univ. College.) CORTE.

Philip G. Stevens, *Die Gültigkeit der Freudenbergschen Verschiebungsregel.* LEVENE u. MEYER (C. 1934. I. 2095) haben über 2 Ausnahmen der FREUDENBERG-schen Verschiebungsregel berichtet. Vf. hat die betreffenden Vers. wiederholt u. gefunden, daß die erste Ausnahme nicht besteht. Der *p*-Nitrophenylester der Methylpropylpropionsäure hat nicht $[M]_D^{25} = +5,0^\circ$, sondern $-5,4^\circ$. Der neue Wert stimmt mit der Verschiebungsregel völlig überein. Die 2. Ausnahme, Methylamylpropionsäure u. Ester, soll noch geprüft werden.

Versuche. *Lävo*- β -methyl- β -propylpropionsäure, aus 2-Brompentan u. Malonsäurediäthylester; Spaltung mit Cinchonidin; $Kp_{14} 109,0\text{—}109,5^\circ$, $[M]_D^{25} = -2,19^\circ$, $d_4^{25} = 0,9111$, $n_D^{25} = 1,4190$, $MR_D = 36,06$ (ber. 36,06). *Dextro*-*p*-nitrophenylester, $C_{13}H_{17}O_4N$, aus vorigem mit $SOCl_2$, Behandeln des Säurechlorids mit *p*-Nitrophenolnatrium in Bzl. u. anschließendes Kochen; $Kp_{0.15} 124\text{—}125^\circ$, $[M]_D^{25} \text{max} = +5,4^\circ$, $d_4^{25} = 1,1121$, $n_D^{25} = 1,5113$. (J. Amer. chem. Soc. 56. 997—98. 5/4. 1934. Massachusetts, Inst. of Technology.) CORTE.

E. D. Hughes und C. K. Ingold, *Dynamik und Mechanismus aliphatischer Substitutionen.* Vf. haben früher (C. 1933. II. 1660) gezeigt, daß die für Rkk. vom Typus der Hydrolyse des Ammoniumkations (Rk. B) bekannten Tatsachen, durch die An-

nahme eines doppelten Mechanismus erklärt werden können. Die Rk. verläuft entweder bimolekular (B 2), oder monomolekular (B 1):



Für ein gegebenes organ. Kation wird B 1 durch eine geringe kernsuchende Aktivität im Reagensanion begünstigt, während andererseits für ein gegebenes Reagensanion B 1 begünstigt wird durch konstitutionelle Änderungen im organ. Kation, die der Gruppe Alk eine größere Tendenz in den kation. Zustand überzugehen übertragen. Für den Übergang von einem bimolekularen Mechanismus zu einem monomolekularen durch derartige Veränderungen sind schon früher einige Fälle mitgeteilt worden. Vff. konnten nunmehr zeigen, daß bei der Zers. von Triäthylsulfoniumhydroxyden Methyl- u. Äthylalkohol nach einem bimolekularen Mechanismus eliminiert werden, tert.-Butylalkohol dagegen nach einem monomolekularen. Ein ähnlicher Übergang konnte auch bei der Hydrolyse aliphat. Halogenverb. beobachtet werden. Während die Hydrolyse von Äthylchlorid bimolekular verläuft (vgl. GRANT u. HINSHELWOOD, C. 1933. I. 3865), ist die Hydrolyse von tert.-Butylchlorid eine monomolekulare Rk., die Geschwindigkeit ist in saurer u. alkal. Lsg. gleich groß. (Nature, London 132. 933—34. 16/12. 1933. London, Univ. College.) CORTE.

C. K. Ingold, G. J. Pritchard und H. G. Smith, *Die Arten der Addition an konjugiert ungesättigte Systeme. VI. Addition von Halogen und Halogenwasserstoff an konjugiert ungesättigte Carbonsäuren und Ester.* (V. vgl. C. 1933. II. 1665.) Die Einteilung von Additionsrkk. nach der Natur der Addenden u. den strukturellen Einflüssen des ungesätt. Systems führt zu folgenden 6 Kategorien: 1. Beide Teile des Addenden sind als Anionen stabil (Br_2 , JCl); strukturelle Einflüsse a) begünstigen, b) erschweren Anionotropie. 2. Ein Teil des Addenden ist als Anion, der andere als Kation stabil, die kation. Komponente ist reaktionsfähiger (HBr); strukturelle Einflüsse a) begünstigen, b) erschweren Anionotropie. 3. Ein Teil des Addenden ist als Anion, der andere als Kation stabil, die anion. Komponente ist reaktionsfähiger [HCN , $\text{CH}_2(\text{COOR})_2$]. 4. Beide Teile sind als Kationen stabil (H_2). Die Fälle 1 a, 2 a, 3 u. 4 sind früher (vgl. C. 1932. I. 41 u. vorher) behandelt worden, während 1 b u. 2 b nunmehr untersucht werden. Die theoret. Behandlung dieser beiden Fälle (vgl. Original) ist schwierig u. erlaubt keine präzisen Aussagen. Untersucht wurde die Addition von Halogenen (1 b) u. Halogenwasserstoff (2 b) an ungesätt. Carbonsäuren u. Ester. Zur Best. der Stelle, an der der erste Angriff im Molekül erfolgt, stehen 2 Methoden zur Verfügung: 1. Die Addition von Chlorjod, wobei die Stellung des Jodatoms nach der Addition den Ort des 1. Angriffs kennzeichnet; 2. das Konkurrenzprinzip von TERRY u. EICHELBERGER u. von FRANCIS (C. 1925. II. 279. 1926. I. 353). Diese Autoren haben gezeigt, daß das im 1. Stadium gebildete Kation ein fremdes Anion, z. B. OH' , unter Bldg. einer Verb. aufnehmen kann, deren Konst. direkt die Stelle des ersten Angriffs erkennen läßt. — β -Vinylacrylsäure (I) liefert ein γ, δ -Dichlorid bzw. Dibromid (vgl. FARMER u. HEALEY, C. 1927. II. 680, u. MUSKAT, BECKER u. LOWENSTEIN, C. 1930. I. 2540); Einw. von Cl_2 oder Br_2 in wss. Lsg. nach der Methode von TERRY-EICHELBERGER-FRANCIS ergab eine δ -Halogen- γ -oxyverb. Diese Halogenhydrine hatten dieselben Eigg. wie die von MUSKAT u. HUDSON (C. 1931. II. 1999) durch direkte Addition von HOCl bzw. HOBr an I erhaltenen Verb., die unrichtig als γ -Halogen- δ -oxyverb. bezeichnet worden sind. Erster Angriff in δ -Stellung u. γ, δ -Orientierung ist für alle Butadien- α -monocarbonsäuren zu erwarten, die weder einen ungesätt. δ -Substituenten noch einen zweiten elektronenanziehenden α - oder γ -Substituenten enthalten. Ein etwa gebildetes Nebenprod. sollte durch einen 1. Angriff in α -Stellung u. durch α, β -Orientierung charakterisiert sein. Bei der Halogenierung von I scheint ein Nebenprod. zu entstehen, doch konnte seine Natur nicht bestimmt werden. — Sorbinsäure (II) liefert in inakt. Lösungsm. das γ, δ -Dibromid neben wenig α, β -Dibromid. JCl gibt die γ -Chlor- δ -jodverb. Chlorierung in Ggw. von W. liefert hauptsächlich die δ -Chlor- γ -oxyverb., die wahrscheinlich mit der von BLOOMFIELD u. FARMER (C. 1932. II. 2169) durch Addition von HOCl erhaltenen Verb. ident. ist. Die nach BLOOMFIELD u. FARMER dargestellte Verb. besitzt, entgegen den Angaben jener Vff., wenig Neigung, spontan ein Lacton zu bilden, auch reagiert sie leicht mit O_3 . Br_2 in Ggw. von W. ergibt die δ -Brom- γ -oxyverb., die auch durch direkte Addition von HOBr entsteht. I u. II zeigen also übereinstimmendes Verh. Der Angriff des Halogens beginnt hauptsächlich in δ -Stellung u. wird in γ -Stellung beendet. — Cinnamylidenessigsäure (III), die einen ungesätt. Substituenten

in δ -Stellung enthält (ein derartiger Substituent sollte jede δ -Polarisation zerstreuen u. das Reagens daran hindern, eine günstige Polarisation hervorzurufen), liefert ein α,β -Dibromid, wie HINRICHSSEN u. TRIEPEL (Liebigs Ann. Chem. 336 [1904]. 221) am Methyl-ester zeigen konnten. So wird in diesem Falle die sekundäre Addition bei II zur Primärk. — Wird in III eine 2. elektronenabsorbierende Gruppe in α -Stellung eingeführt, so wird die relative Rk.-Fähigkeit der α - u. β -Stellung erneut verändert, wie HINRICHSSEN u. TRIEPEL (l. c.) am *Cinnamylidenmalonsäureäthylester* (IV) zeigen konnten. Während in III die α -Stellung reaktionsfähiger ist als die δ -Stellung, liefert IV ein γ,δ -Dibromid. — *Muconsäureäthylester* liefert ein α,β -Dibromid (vgl. CHANDRASENA u. INGOLD, J. chem. Soc. London 121 [1922]. 1307), dessen Konst. nunmehr durch Ozonisation bewiesen werden konnte. Ferner wurde das JCl-Additionsprod. dargestellt, doch konnte die Konst. noch nicht bewiesen werden. — Bzgl. der Addition von Halogenwasserstoff (2 b) an I kann theoret. nur vorausgesagt werden, daß entweder α -Hydro- β -halogenid, oder ein α -Hydro- δ -halogenid entstehen wird, während bei III ein α -Hydro- β -halogenid entstehen müßte. Von I u. II konnte kein Monohydrobromid erhalten werden, dagegen liefert II ein α -Hydro- δ -chlorid. III gibt ein Monohydrobromid, dessen Doppelbindung in γ,δ -Stellung liegt (RIIBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 2976), was mit der theoret. Forderung übereinstimmt, daß die Verb. das α -Hydro- β -bromid ist. Ähnlich erhielten HINRICHSSEN u. TRIEPEL (l. c.) aus IV das theoret. erwartete α -Hydro- β -bromid. — Die Konst. der Dihalogenide u. Halogenhydrine wurde durch Ozonolyse bewiesen.

Versuche. *δ -Chlor- γ -oxy- Δ^{α} -pentensäure*, $C_6H_7O_3Cl$, aus I in W. mit wss. Cl_2 -Lsg. bei 50° ; Nadeln aus Chlf.-Bzl., F. $73-74^\circ$; Behandlung mit O_3 in Essigesterlsg. u. Zers. des Ozonids mit sd. W. gab HCl, Oxalsäure u. *Methylglyoxal*, nachgewiesen als *2,4-Dinitrophenyllosazon*, $C_{15}H_{12}O_8N_8$, F. $299-300^\circ$ (Zers.). — *Dichlordioxyvaleriansäure*, $C_5H_9O_3Cl_2$, aus I in Ä. mit wss. HOBr-Lsg., aus Ä., F. 166° . — *δ -Brom- γ -oxy- Δ^{α} -pentensäure*, $C_6H_7O_3Br$, analog der Chlorverb., aus Bzl., F. $92-93^\circ$; entsteht auch aus I in Ä. mit wss. HOBr. Ozonolyse liefert ebenfalls Methylglyoxal. — *Sorbinsäure* gibt mit Br_2 in CS_2 , Chlf. u. Hexan hauptsächlich das kristalline γ,δ -Dibromid neben viel fl. Prod., das mit Br_2 in Eg. oder mit Chinoliumtribromid in Eg. nur in geringer Menge gebildet wurde. Das kristalline Dibromid gab bei Ozonisierung *α -Bromcrotonaldehyd* u. *Glyoxylsäure*. Das fl. Bromid enthielt das *Tetrabromid*, das durch Veresterung abgetrennt wurde. Der entstehende Dibromsorbinsäureäthylester wurde ozonisiert u. dann mit H_2O_2 behandelt, wobei Acetaldehyd, α -Bromcrotonaldehyd u. nach Verseifung Dibrombernsteinsäure entstand. — *γ -Chlor- δ -jod- β -äthylacrylsäure*, $C_6H_9O_2ClJ$, aus II u. JCl in Eg. bei gewöhnlicher Temp.; Kristalle aus Leichtpetroleum, F. 88° , neben einem fl. Prod. Mit schwachen Basen entsteht II u. eine Chlorsorbinsäure. Behandlung des Jodchlorids mit alkoh. K-Acetatlg. oder Pyridin u. anschließende Veresterung mit A. gab Sorbinsäureäthylester u. *γ -Chlorsorbinsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_3Cl$, Kp.₁₅ $110-115^\circ$; aus verd. A. abgefachte Prismen, F. $31-32^\circ$, der mit 20% HCl beim Kochen die freie Säure gab, die bei Ozonolyse Acetaldehyd, Essigsäure, HCl u. Oxalsäure lieferte. — *δ -Chlor- γ -oxy- Δ^{α} -hexensäure*, $C_6H_9O_3Cl$, aus II in wss. Lsg. mit Cl_2 bei 85° , oder beim Behandeln der äth. Lsg. mit HOCl; Kristalle aus Chlf., F. 97° ; Ozonolyse lieferte *Äthylglyoxal* [*2,4-Dinitrophenyllosazon*, $C_{16}H_{14}O_8N_8$, F. 247°], Methylglyoxal, HCl u. Oxalsäure. Oxydation mit $KMnO_4$ gab α -Chlorpropionsäure; katalyt. Red. *δ -Chlor- γ -hexolacton*, Kp.₁₆ 130 bis 132° , Kp.₇₅₆ 243° , F. ca. 10° . — *δ -Brom- γ -oxy- Δ^{α} -hexensäure*, $C_6H_9O_3Br$ (V), aus II in wss. Lsg. bei 85° mit Br_2 ; aus Chlf. kleine harte Prismen, F. 110° . Nebenher entstand ein öliges Prod., das mit CH_3OH verestert wurde, u. sich dann in 2 Fraktionen zerlegen ließ, *Bromoxyhexensäuremethylester*, Kp._{0,5} 118° , u. eine Verb. $C_7H_{11}O_4Br$, Kp._{0,5} 148 bis 150° ; aus Chlf. Nadeln, F. $154-155^\circ$. V entsteht auch aus II mit wss. HOBr, Ozonolyse gibt Äthylglyoxal u. Oxalsäure. Bromierung von Sorbinsäuremethylester in wss. Suspension gab *γ,δ -Dibrom- Δ^{α} -hexensäuremethylester*, denn Ozonolyse lieferte *α -Bromcrotonaldehyd* [*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_8O_4N_4$ Br, aus Essigester tiefrote Nadeln, F. 220° (Zers.)]. — Bromierung von II in absol. A. u. anschließende Neutralisation mit alkoh. KOH gab *γ -Bromsorbinsäure*, Nadeln aus Bzl., F. 135° ; entsteht auch aus V mit wss.-alkoh. KOH; Ozonolyse gab Acetaldehyd u. Oxalsäure. — *Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_8H_8O_4N_4$, wurde in 2 Modifikationen erhalten (vgl. auch BRYANT, C. 1934. I. 812); die weniger stabile Modifikation konnte aus Bzl. ohne Umwandlung umkristallisiert werden; orangegelbe Nadeln, F. 146° ; beim Umkristallisieren aus A. entsteht die stabilere Modifikation, gelbe Platten, F. 162° . — *δ -Chlor- Δ^{β} -hexensäure*, $C_6H_9O_2Cl$, aus II mit HCl-Gas (fl.); Öl, das sich bei der Dest. zers.; Ozonolyse liefert

Methylglyoxal. — Ozonolyse von Muconsäureäthylesterdibromid (F. 81°) gab β -Brom- β -aldehydoacrylsäureäthylester (2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{12}H_{11}O_6N_4Br$, gelbe Platten aus Essigester, F. 193—194°) u. Oxalsäure u. nach Veresterung mit A. + H_2SO_4 Isodibrombernsteinsäureäthylester, F. 58°. — β -Chlor- α -Jod- Δ^1 -Dihydromuconsäureäthylester (?), $C_{10}H_{11}O_4ClJ$, aus Muconsäureäthylester + JCl in Eg. bei gewöhnlicher Temp.; Kristalle aus Leichtpetroleum, F. 68°; Erwärmen mit stark verd. Na_2CO_3 -Lsg. gibt das Ausgangsmaterial, Kochen mit alkoh. KOH Muconsäure, die auch bei Ozonisation entstand. (J. chem. Soc. London 1934. 79—86. Jan. London, Univ. College, Leeds, Univ.)

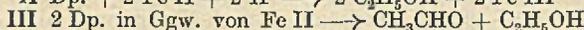
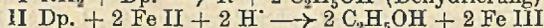
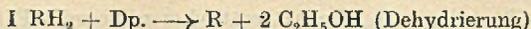
CORTE.

Peter J. Wiezevich und Per K. Frolich, *Direkte Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe bei hohen Drucken. Methan u. Äthan.* Die Oxydation begann bei 135 at bei 370°, wenn ein Methan mit 2,1% Äthan u. 0,3% Propan zur Anwendung gelangte. Es wurden CH_3OH u. CH_2O im Verhältnis 3—8:1 erhalten. Die Bldg. von CH_3OH ist vorwiegend durch den Äthangeh. bedingt, wie Verss. mit besonderem Zusatz von Äthan zeigten. Ein Vers. mit reinem Methan (mit 0,36% C_2H_6) ergab erst bei 520° Oxydationsprodd. Es wurde viel W. u. etwas CH_3OH , jedoch mehr als dem C_2H_6 -Geh. entspräche, gefunden. *Propan.* Die optimalen Rk.-Bedingungen waren 130—200 at, 6% O_2 im Propan-Luftgemisch, Verweildauer in der Rk.-Zone <10 sec u. möglichst niedere Temp. Der Rk.-Beginn konnte von 152° bei 33 at auf 113° bei 150 at gesenkt werden. Prodd. waren Acetaldehyd, Methyl-Äthyl-Propyl- u. Butylalkohol als Hauptprod. u. Essigsäure u. Ameisensäure (etwa 1:1). In einer halbtechn. Anlage konnte die Säureausbeute erhöht werden, wenn die Alkohole wieder mit in Rk.-Kreislauf zurückgingen. *Butane:* Bei 315—390° u. 130—185 at waren Aceton, Alkohole u. Aldehyde die Hauptprodd. Durch höheren Rk.-Druck gingen Methylalkohol u. Säuren zugunsten von Aldehyden u. höheren Alkoholen zurück. Auch hier konnte durch Rückgabe der Alkohole u. Aldehyde in den Prozeß die Säureausbeute erhöht werden. Neben Essigsäure wurde auch Ameisensäure gefunden, deren Menge vom Geh. an Isobutan im Butan abhing. *Pentane.* Hier wurde die Oxydation zur besseren Temp.-Kontrolle bei 550° bei sehr kurzen Verweilzeiten (0,05 sec) durchgeführt. Es wurden Acetaldehyd, Methylaceton, Alkohole u. Säuren gebildet. Ohne Rückgabe der Alkohole bestanden letztere aus 92% CH_3COOH u. 8% $HCOOH$, bei Kreislaufarbeit jedoch wurden 20% $HCOOH$, 53% CH_3COOH , 14% CH_3-CCH_2-COOH u. 13% höhere Säuren (alles Vol.-%) gefunden. *Heptane.* Die Oxydation wurde bei 225° u. 135 at, also in fl. Phase durchgeführt. Prodd. waren im wesentlichen Alkohole mit 6 u. 7 C-Atomen von 140—180° sd. u. Säuren. (Ind. Engng. Chem. 26. 267—76. März 1934. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Comp.)

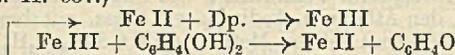
J. SCHMIDT.

A. W. Burwell, *Zersetzung gesättigter Petroleumkohlenwasserstoffe unter oxydierenden Bedingungen bei niedrigen Temperaturen.* Die Oxydation von KW-stoffen wurde betriebstechn. bei etwa 130° (Maximaltemp. 180°) u. 15—35 at Luft bzw. 20 at O_2 in einem turmartigen Reaktionskessel vorgenommen. Als Kontakte dienen die Salze organ. Säuren (Oleate) von Hg, Co, Mn, Fe, Cd, wie auch die unverseifbaren Rückstände voraufgehender Arbeitsperioden. Die Oxydation verläuft nach dem Eingangbringen ohne weitere Wärmezufuhr, wobei die O_2 -Aufnahme durch erhöhte Katalysatormengen beschleunigt wird. Temp.-Steigerung wirkt stärker als Druckerhöhung. Die Aufspaltung der C—C-Bindung erfolgt nur als Oxydationswrkg., nicht als Temp.-Wrkg. Die Oxydation greift nicht am endständigen C-Atom, sondern im Innern der Kette an, was durch das Auftreten niederer Fettsäuren bewiesen wird. Der Rk.-Mechanismus für n-Paraffin-KW-stoffe wird diskutiert. Primär werden Alkohole gebildet, die zu Ketonen oxidiert werden, die dann durch oxydierende Spaltung 2 Säuren geben. Die Säureausbeute beträgt bis 60—75% der angewandten KW-stoffe. Bei der Oxydation von Petroleumdestillaten werden mehr Ester gebildet als aus Paraffin. Die Ester sind schwer verseifbar. Auch der unverseifbare Rückstand besteht aus Estern, wahrscheinlich tertiäre Alkohole, die nur mit Mühe verseifbar sind. Daneben sind Alkohole, Ketone, Ketoalkohole u. geringe Mengen unveränderter KW-stoffe vorhanden. (Ind. Engng. Chem. 26. 204—07. Febr. 1934. Niagara Falls, N. Y., Alox Chem. Corp.)

Heinrich Wieland und Karl Bossert, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XXXVIII. Die Eisenkatalyse von Diäthylperoxyd.* (Vgl. C. 1934. I. 3477.) Diäthylperoxyd (Dp.), vermag nur in Ggw. von Fe II-Salzen als Oxydationsmittel zu wirken. Für sich allein ist es indifferent gegen mehrwertige Phenole, Hydrazobenzol u. reagiert nur sehr langsam mit HJ. — Bei einer Oxydation mit Dp. u. Fe II sind ebenso wie bei der Oxydation mit H_2O_2 3 nebeneinanderlaufende Rkk. zu unterscheiden:



(WIELAND u. CHROMETZKA, C. 1930. II. 1968). Weder Peroxydasen noch Katalase vermögen Dp. zu aktivieren. Cyanid hemmt die Fe-Katalyse nicht. Die Fe-Cyan-komplexe üben keine aktivierende Wrkg. auf Dp. aus. Nach der Auffassung der Vff. beruht die aktivierende Wrkg. des Fe bei der Dehydrierung mit Dp. in der Aktivierung der —O—O—-Bindung u. in der gleichzeitigen Lockerung des H-Atoms des Substrats. Die ausgesprochene Spezifität der Rk. spricht für diese doppelte Wrkg., die durch die Annahme eines labilen, ternären Komplexes: $\text{RH}_2 + \text{R}'\text{—O—O—R}' + \text{Fe II} \rightleftharpoons (\text{RH} \cdot \text{R}'\text{O—OR}' \cdot \text{Fe II}) \longrightarrow \text{R} = 2 \text{ R} \cdot \text{OH} = \text{Fe II}$ möglich erscheint. — Für den Fall des *Hydrochinons* wurde ferner eingehend die Möglichkeit einer Fe III-Katalyse geprüft. (XIV. Mitt. C. 1928. II. 957.)



Es wurde aber nur ein geringer Bruchteil ($1/10$) der für diese Auffassung erforderlichen Menge an Fe III durch Dp. gebildet. Die Rk. ist demnach als eine durch Fe II beschleunigte Dehydrierung aufzufassen.

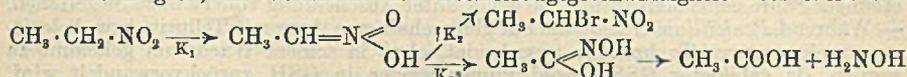
Methodisches. Die Verss. wurden in N-Atmosphäre mit 10 cem $1/10$ -n. Dp.-Lsg., derselben Menge Substrat u. 1 cem $1/10$ -n. FeSO_4 -Lsg. bei Raumtemp. oder bei 38° ausgeführt. Durch Ansäuern ($\text{pH} = 3\text{--}4$ ist ausreichend) konnte die Dehydrierung abgestoppt werden. Die Disproportionierung wurde durch das Ansäuern nicht gehemmt. Vff. wählten Substrate, bei denen die Dehydrierung wesentlich rascher als III verlief. Um den Grad der Dehydrierung zu bestimmen, mußte von dem Gesamtverbrauch an Dp. die Menge des nach II u. III verbrauchten abgezogen werden. Der Gesamtverbrauch wurde durch Titration des verbleibenden Dp. mit TiCl_3 bestimmt. Das nach II umgesetzte Dp. wurde durch Best. des entstehenden Acetaldehyds als Dinitrophenylhydrazon festgestellt. Das nach III umgesetzte Dp. wurde durch Titration des gebildeten Fe III mit TiCl_3 bestimmt. — **Experimentelles.** Für *Ameisensäure*, *Milchsäure*, *Brenztraubensäure*, *Weinsäure* u. *Mandelsäure* ist der Aktivierungsgrad des Dp. gering. 1 Atom Fe aktiviert etwa 2 Atome Dp. Im Falle der *Dioxymaleinsäure* werden 12 Atome Dp. von 1 Fe aktiviert. Von den Phenolen wurde *Brenzcatechin*, *Resorcin* unter Bldg. tiefgefärbter Lsgg. dehydriert. Aus *Hydrochinon* entstand *Chinon*. *Pyrogallol* lieferte *Purpurogallin* (WILLSTÄTTER, C. 1919. I. 32). *Guajacol* wird zum Aldehyd dehydriert. *Hydrazobenzol* u. *Benzin* wurden angegriffen. — Die Dehydrierung von Aminosäuren (*Glykokoll*, *Alanin*, *Asparaginsäure*, *Phenylglykokoll*, *Phenylalanin*) lieferte, unter Verbrauch von 2 Moll. Dp. auf 1 Mol. Substrat 1 Mol. CO_2 , 1 Mol. des jeweiligen Aldehyds, aber nur 10% der Theorie an NH_3 . Der Rest des Aminstickstoffs wird als 2-Oxy-3-aminobutan isoliert. (Saurer Oxalat vom F. 164—165°, neutrales Oxalat vom F. 207° u. Zers.) Die Base entsteht nicht aus NH_3 , Dp. u. Fe II, auch nicht aus Aminosäure u. Dp. ohne Fe. Vff. geben eine vorläufige Erklärung ihrer Entstehung. — Bei der Dehydrierung der Aminosäuren werden 75% des eingesetzten Dp. zur Dehydrierung verbraucht u. nur 25% reagieren nach II u. III. Bei der Dehydrierung von Alanin wurden 6 Äquivalente Dp., im Falle des Glykokolls 5 Äquivalente Dp. von einem Atom Fe II aktiviert. Zusatz von Acetaldehyd hemmt die Disproportionierung des Dp., wodurch die Dehydrierung noch erhöht wird. — Eine kinet. Unters. der Dehydrierung von Alanin durch Dp. u. Fe II ergab, daß nach 3 Min. die Rk. zu $2/3$ abgelaufen ist. Ebenso wird bei der Disproportionierung des Dp. durch Fe II in den ersten 30 Sek. ein sehr großer Betrag umgesetzt. (Liebigs Ann. Chem. 509. 1—18. 19/2. 1934. München, Bayer. Akademie d. Wissenschaften.) DRISHAUS.

Frederick J. Sandens und **Barnett F. Dodge**, *Katalytische Hydratation von Äthylen in der Dampfphase*. Die Hydratation von Äthylen zu A. wurde bei $360\text{--}380^\circ$ u. 70—135 at. studiert. Es wurde das Gleichgewicht thermodynam. errechnet u. auch experimentell durch Zugabe von A. einigermaßen erreicht u. für 380° der Wert K_p $1,0 \cdot 10^{-3}$ gefunden. Die über Al_2O_3 oder WO_3 als beste Kontakte erhaltbaren Alkoholmengen sind gering, aber sichergestellt. Bei 135 at war die Polymerisation von C_2H_4 störend, die jedoch bei 70 at ohne Belang war. Die Verss. mit hohen Drucken geben auch CO_2 , H_2 u. KW-stoffe als Prodd. von Nebenrkk. (Ind. Engng. Chem. 26. 208—14. Febr. 1934. New Haven, Conn., Yale Univ.) J. SCHMIDT.

Rudolf Junell, *Reaktionskinetische Studien über die Bromierung von Nitroäthan in halogenwasserstoffsaurer Lösung*. 1 Mol Nitroäthan verbraucht bei der Bromierung

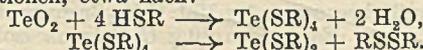
ohne Lösungsm. im geschlossenen Rohr bei 70° 2 Moll Br₂. Das Endprod. besteht überwiegend aus Dibromnitroäthan. Die reaktionskinet. Unters. in n. HBr-Lsg. bei 69,85° ergab, daß die Rk. über 2 Stufen erfolgt; zunächst bildet sich die Monobromverb., die dann weiter bromiert wird. Unter der Annahme, daß die Rkk. hinsichtlich der Nitroverb. monomolekular sind, ergibt sich für die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der 1. Stufe der Wert 0,00 024—0,00 025 u. für die der 2. Stufe 0,00 277; analoge Bromierungen in n. HCl-Lsg. ergaben die Werte 0,00 028 bzw. 0,0032. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 11. Nr. 27. 6 Seiten. 19/2. 1934. Uppsala, Univ.) CORTE.

Rudolf Junell, *Umlagerung von Nitroäthan in saurer Lösung.* (Vgl. vorst. Ref.) Weitere kinet. Unterss. über die Bromierung von Nitroäthan führen Vf. zu dem Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in der Umlagerung in die Aciform besteht. Dies gilt wahrscheinlich ganz allgemein für aliphate Nitrokörper. Da ferner die Umwandlung von Nitroäthan in Acethydroxamsäure mit derselben Geschwindigkeit erfolgt wie seine Bromierung, so erklärt Vf. den Rk.-Verlauf folgendermaßen. Der Nitrokörper lagert sich langsam in die Aciform um, die bei Ggw. von Brom momentan bromiert wird. Ist kein Brom vorhanden, so lagert sich die Aciform in Hydroxamsäure um, u. zwar mit einer Geschwindigkeit, die im Verhältnis zur Bildungsgeschwindigkeit der Aciform groß, im Verhältnis zur Bromierungsgeschwindigkeit aber klein ist:



wobei K die monomolekularen Geschwindigkeitskoeff. der betreffenden Rkk. sind ($K_2 > K_3 \gg K_1$). Hydroxamsäure gibt bei der Bromierung kein Dibromnitroäthan, sondern es entsteht N₂O. Quantitative Best. der Acethydroxamsäure gelang nach dem Verf. von KURTENACKER u. WAGNER (Z. anorg. allg. Chem. 120 [1920]. 261), das etwas modifiziert wurde. Der Geschwindigkeitskoeff. der Umlagerung von Nitroäthan in Acethydroxamsäure in n. HCl bei 69,85° wurde zu 0,00 025 bestimmt. Die Umwandlung von aci-Nitroäthan in die Nitroform verläuft quantitativ in Pufferlsgg. mit verhältnismäßig niedriger H-Ionenkonz. ($[\text{H}^+] < 10^{-5}$). Die Umwandlung in die Nitroform findet offenbar vom Acinitroäthanion aus statt, während nicht dissoziiertes Acinitroäthan in Hydroxamsäure umgelagert wird. — Die wahre Dissoziationskonstante von Acinitroäthan wurde zu $7 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 11. Nr. 30. 6 Seiten. 6/3. 1934. Uppsala, Univ.) CORTE.

Th. Bersin und W. Logemann, *Mercaptide des Selen und Tellurs.* Die früher (BERSIN, C. 1932. II. 2664) am Thioglykolsäureanilid (I) beobachtete Autoxydationsbeschleunigung durch Monojodacetat war zum Teil durch Spuren von Selen verursacht, welche dem zur Darst. von I verwandten NH₄CNS entstammten. Bei analogen Verss. mit reiner α-Thiomilchsäure (II) u. besonders gereinigtem I konnte ein entsprechender Effekt nicht beobachtet werden. Wohl aber ließ sich nach gemeinsamem Zusatz von einzeln kaum wirksamen Mengen Monojodacetat u. Selenit eine erhebliche katalyt. Beschleunigung der O₂-Aufnahme feststellen. Elementares Se u. auch Te beschleunigen ebenfalls, wobei ersteres sogar das Cu (vgl. BERSIN, C. 1932. II. 2664) an Wirksamkeit übertrifft. Verss. zur Aufklärung des Rk.-Verlaufes führten zu einer neuen Darst.-Methode von Selenomercaptiden, Se(SR)₂, u. Auffindung der bisher unbekanntenen Telluromercaptide, Te(SR)₂. Diese entstehen stets als Zwischenprod. bei den erwähnten katalysierten Autoxydationen, etwa nach:



Die durch Einw. von Na-Tellurit auf II erhaltene gelbe, kristalline Tellurodithiodilactylsäure, Te[SCH(CH₃)COOH]₂ — ein Analogon des Schwefelmercaptids Triiododilactylsäure — zers. sich leicht, insbesondere durch Alkali unter Abscheidung von Te. Vermutlich handelt es sich um einen hydrolyt. Vorgang. Noch empfindlicher sind die Selenomercaptide, wie beispielsweise das aus SeO₂ u. 2-Oxy-3-brom-5-methylthiophenol dargestellte Se[S·C₆H₄(OH)(Br)(CH₃)₂]. — Beim Zusammenbringen von Na-Selenit mit überschüss. Na-Thiolactatlg. fällt, nach schnell verschwindender Gelbfärbung durch die gebildete Selenodithiodilactylsäure, rotes Se aus, es wird O₂ aufgenommen, dann löst sich ein Teil des Se wieder auf u. in der durch Ausäthern von Disulfid befreiten Lsg. läßt sich nur Selenit nachweisen. Bei längerer Oxydationsdauer wird die Disulfidstufe überschritten. In Ggw. von Tellurit erleidet die O₂-Aufnahme im Gegensatz zu den Verss. mit Selenit nach einiger Zeit einen steilen Geschwin-

digkeitsabfall, der ziemlich genau mit dem Moment der vollständigen Wiederauflösung des ausgefallenen schwarzen *Te* zusammenfällt. Im übrigen wird auch hier die Bldg. des gelben (Telluro-)Mercaptids beobachtet. Die Rk.-Lsg. enthält zum Schluß neben Disulfid wieder Tellurit. Das elementare *Te* wird von dem bei der Autoxydation von Mercaptanen stets entstehenden *Hydroperoxyd* (vgl. ENGLER u. BRONIATOWSKY, C. 1904. II. 1295) zunächst zu $\text{Te}(\text{OH})_6$ gelöst (SCHLUCK, C. 1917. I. 476), welches von überschüssigem Thiol zu telluriger Säure reduziert wird. Die Autoxydation von II wird sowohl durch Tellurit u. Tellurat, als auch durch zugesetzte Tellurodithiodilactylsäure beschleunigt; Monojodacetat bewirkt im Gegensatz zu den Verss. mit Selenit hierbei keinen zusätzlichen Effekt. — Durch den Nachweis von $\text{Te}(\text{OH})_6$ in der durch Autoxydation einer alkal. *Hydrochinon*lsg. in Ggw. von elementarem *Te* erhaltenen Rk.-Lsg. mittels *Hexamminchromnitrat* (BERSIN, C. 1933. I. 1170) wurde gezeigt, daß *Te* tatsächlich auch von nascerendem H_2O_2 zu Tellursäure oxydiert werden kann. Dabei handelt es sich gleichzeitig um einen weiteren Beweis für die Bldg. von H_2O_2 bei der O_2 -Oxydation von Hydrochinon. — Auf Grund vorst. Verss. wird für die zuerst von GMELIN beobachtete Red. von *Te*-Verbb. durch lebende Zellen das *Glutathion*, GSH, verantwortlich gemacht. Dieses bildet in der Tat ähnlich wie *Thioglykolsäure-p-toluidid*, *Thiosalicylsäure*, *Cystein* u. a. Thiolverbb. sowohl mit telluriger, als auch seleniger Säure gelbe Mercaptide, die leicht unter Abscheidung von *Te* bzw. *Se* zerfallen. — Während *Penicillium crustaceum* auf glucosehaltigem Agar mit Tellurit- bzw. Selenit-zusatz elementares *Te* bzw. *Se* ausscheidet, ohne in seinem Wachstum gehemmt zu werden, da gebildetes GSSG wohl immer wieder in GSH zurückverwandelt wird, wird die Milchsäurebldg. des *Bac. lactis acidii* aus Lactose durch Selenit + Monojodacetat infolge der oxydativen Zerstörung des Co-Enzyms GSH stark gehemmt. Gärungshemmende Eigg. zeigt auch *Jothion*. — Weitere Einzelheiten im Original.

Versuche. *Tellurodithiodilactylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Te}$. Durch Umsetzung von 5 Mol II mit 1 Mol Na-Tellurit, Ausäthern, Verdunsten, Krystallisieren u. Umfällen aus Ä. mit PAc., F. 114°. Gelbe Plättchen mit abgestumpften Kanten. Lichtempfindlich. Gibt unl. Ag-, Pb- u. Hg-Salze. Alkal. Lsgg. geben mit Nitroprussid-Na sofort eine intensive Rotfärbung, dann scheidet sich allmählich *Te* ab. *Molekülverb.* mit *Thiomilchsäure*, $\text{Te}[\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]_2 \cdot \text{HS} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Zers.-P. 84°. Farnkrautartige Krystalle. Eine saure, wss. Lsg. gibt mit Ammonmolybdat sofort eine Blaufärbung (Nachweis von SH-Verbb. in saurer Lsg.). Zerfällt beim Umkrystallisieren aus W. in Thiomilchsäure u. das Vorige. — *Seleno-2-oxy-3-brom-5-methylthiophenolat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_2\text{Se}$. Durch portionsweise Zugabe von 1 Mol SeO_2 zu 5 Mol 2-Oxy-3-brom-5-methylthiophenol in Ä., Einengen u. Ausfällen mit PAc., F. 98° (bei 102° klar geschmolzen). Die durch Zugabe von Alkali erfolgende Se-Abscheidung kann durch Monojodacetat unterbunden werden. (Liebigs Ann. Chem. 505. 1—16. 1933. Marburg a. d. L., Chem. Inst.)

BERSIN.

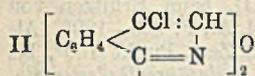
Edmond Urien, *Über einen funktionellen Austausch zwischen Organomagnesiumverbindungen und Halogenderivaten*. Bei dem kürzlich von GRIGNARD (C. 1934. I. 2420) angegebenen Verf. zur Darst. von auf dem gewöhnlichen Wege schwer oder nicht zugänglichen RMgX -Verbb. spielt die ständige Reinigung der Mg-Oberfläche sicher eine günstige Rolle. Die eigentliche Rk. dürfte aber auf einem funktionellen Austausch beruhen: $\text{RMgBr} + \text{R}'\text{Br} = \text{R}'\text{MgBr} + \text{RBr}$. Ist $\text{R}'\text{MgBr}$ in Ä. swl. (Brompentamethylbenzol), so kann die Ausbeute annehmbar werden. Ein solches Beispiel vgl. PRÉVOST (C. 1932. I. 209). — 1. 30 g Mg mit 1 g-Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in Ä. umgesetzt, Lsg. vom Mg-Überschuß abgegossen, 1 g-Mol. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ zugegeben, nach 24-std. Stehen mit angesäuertem W. zers. Es wurden 10 g *Cyclohexan* isoliert, entsprechend 12% $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$. 130 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ wurden zurückgewonnen. — 2. Wie vorst., aber aus dem Rk.-Gemisch $\frac{2}{3}$ des Ä. u. damit auch das gebildete $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ abdest. Erhalten 32 g *Cyclohexan*, entsprechend 40% $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$. — 3. 1 g-Mol. p-Dibrombenzol in das Mono-Mg-Deriv. übergeführt, 1 g-Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. zugegeben, einen Teil des Ä. abdest., mit angesäuertem W. zers. Erhalten 12 g *Benzol*, entsprechend 15% $\text{C}_6\text{H}_4(\text{MgBr})_2$, u. 120 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, gebildet durch Hydrolyse von nicht umgewandeltem $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$. — Die Ausbeute wird um so besser sein, je beweglicher das Halogen des mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ umzusetzenden Halogenids ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 193. 1244—46. 26/3. 1934.)

LINDENBAUM.

Gajanan Waman Deodhar, *Reduktion von Chloralhydrat und Chloralacetylchloriden*. *Chloralhydrat* wird in wss. Lsg. durch Al-Amalgam zu *Dichloracetaldehydhydrat* (Kp. 96 bis 98°) reduziert. — CURIE u. MILLIET (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 133 [1901].

745) haben *Chloralacetylchlorid*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, mit Zn u. Eg. reduziert u. das Red.-Prod. als α, β -Dichloräthylacetat, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, beschrieben. Dies ist aber unwahrscheinlich, da dasselbe Prod. durch Red. des Chloraldiacetats, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, mit Zn u. Eg. erhalten wird. Das Prod. addiert 2 Br u. zeigt im übrigen die Rkk. des Dichloracetaldehyds. Es ist folglich β, β -Dichlorvinylacetat, $\text{CCl}_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus welchem durch Hydrolyse u. Umlagerung Dichloracetaldehyd hervorgeht. — Analog wurden andere β, β -Dichlorvinylester dargestellt.

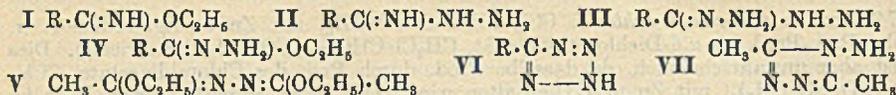
Versuche. Darst. der *Chloralacetylchloride*: 1 Mol. Säure mit 2 Mol. SOCl_2 bis zur beendeten Gasentw. erwärmt, etwas über 1 Mol. Chloral u. einige Tropfen konz. H_2SO_4 zugefügt u. geschüttelt, wenn nötig erwärmt (bei höheren Säuren). Nicht unzers. destillierbare Prodd. wurden gewaschen u. getrocknet. — γ, γ -Dichlorcrotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Aus Dichloracetaldehyd, Malonsäure u. Pyridin; Rk. auf W.-Bad beendet, mit verd. H_2SO_4 erhitzt u. ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit etwas W. versetzt. Aus W. federige Platten, F. 100—101°. Aus der Mutterlauge eine andere, Cl-haltige Säure (Äquiv.-Gew. 203,9), aus Chlf. Prismen, F. 117—118°. — β, β -Dichlorvinylacetat (I), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Gemisch von 100 g Chloralacetylchlorid u. 150 g Eg. unter Schütteln allmählich mit 60 g Zn-Staub versetzt, Filtrat mit W. verd., Öl (60 g) über H_2SO_4 getrocknet. Kp. 148—149°. — β, β -Dichlor- α, β -dibromäthylacetat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Aus I u. Br. Kp. 127°, zersetzlich. — β, β -Dichlorvinylamin, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NCl}_2$. Durch Gemisch von I, Chlf. u. etwas wasserfreiem Na_2SO_4 unter W.-Kühlung lebhaften NH_3 -Strom geleitet, nach verschwundenem Estergeruch mit W. gewaschen, über NaOH getrocknet usw. Aus A. Nadeln, F. 109°. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ (vielleicht II), aus vorigem mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ u. NaOH. Aus A. Nadeln, F. 199° (Zers.). —



Dichloracetaldehydhydrat. I unter Eiskühlung in konz. wss. NH_4OH gel., schnell mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. ausgeäthert. — I liefert mit Malonsäure u. Pyridin obige γ, γ -Dichlorcrotonsäure, mit Phenylhydrazin *Glyoxalphenyllosazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$, F. 179°, u. mit Semicarbazidhydrochlorid *Glyoxaldisemicarbazon*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_6$. — *Chloralpropionylchlorid*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, Kp. 120°. — β, β -Dichlorvinylpropionat, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, Kp. 90—92°. — β, β -Dichlor- α, β -dibromäthylpropionat, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, Kp. 145—146°. — *Chloral-n-butylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, Kp. 128°. — β, β -Dichlorvinyl-n-butyrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, Kp. 100 bis 101°. — β, β -Dichlor- α, β -dibromäthyl-n-butyrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, Kp. 162—164°. — β, β -Dichlorvinylbenzoat, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, Nadeln, F. 34—35°. — β, β -Dichlorvinylcinnamat, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, Nadeln, F. 70°. — β, β -Dichlor- α, β -dibromäthylcinnamatdibromid, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$, Nadeln, F. 87—88°. (J. Indian chem. Soc. 11. 83—86. Febr. 1934. Ahmedabad, Science Inst.)

LINDENBAUM.

Wilfrid Oberhammer, *Die Reaktion aliphatischer Iminoäther mit Hydrazin*. (Vgl. C. 1931. I. 1924.) Iminoäther I können mit Hydrazin auf 3 Arten reagieren: 1. mit 1 Mol Hydrazin unter Bldg. von Amidrazonen II; 2. mit 2 Mol N_2H_4 unter Bldg. von Hydrazidinen III; 3. mit 1 Mol N_2H_4 unter Bldg. von Hydrazinoäthern IV, doch sind bisher bei diesen Umsetzungen nur die nach 1. entstehenden Amidrazone beobachtet worden. Durch geeignete Vers.-Bedingungen gelingt es, bei der Einw. von Acetiminooäthyläther auf N_2H_4 alle 3 Rk.-Typen nachzuweisen. Der Verlauf der Rk. ist sehr stark von den jeweiligen Vers.-Bedingungen abhängig; Vf. untersuchte die Rk. mit wasserfreiem C_2H_4 in absol. A. zwischen —20 u. 80°; Art u. Ausbeute der Prodd. sind ferner sehr davon abhängig, ob man den Iminoäther zur Hydrazinlsg. fügt oder das Hydrazin zur Lsg. des Iminoäthers. Unterhalb 0° kann man die nach 1. u. 2. entstehenden Prodd. leicht gewinnen; oberhalb 0° machen sich sek. Rkk. bemerkbar, die bei 20° schon überwiegen; bei 40—50° erhält man nur noch sek. Rk.-Prodd., wie Dimethyltetrazin, Aminodimethyltriazol u. ein dickfl. Öl. Das Stattfinden der 3. Rk. konnte nur durch ein sek. Umsetzungsprod. (V) nachgewiesen werden. Dies bildet sich wahrscheinlich durch weitere Umsetzung von zunächst gebildetem IV mit noch vorhandenem I unter NH_3 -Abspaltung. — Die Amidrazone II geben mit HNO_2 Tetrazole VI; da aliphat. Amidrazone ohne N-Substituenten bisher kaum bekannt waren, sind auch die entsprechenden Tetrazole mit aliphat. Gruppe R bisher nicht zugänglich gewesen. Wie schon früher von THEILE (1892) festgestellt wurde, entstehen bei der Einw. von HNO_2 auf Amidrazone zunächst Azide, die unter bestimmten Bedingungen unter Bldg. von Stickstoffwasserstoffsäure zerfallen können. Beim Acetamidrazon erfolgt diese Rk. sehr leicht; in saurer Lsg. entsteht ausschließlich HN_3 ; das bisher unbekannte 5-Methyltetrazol erhält man nur durch Einw. von Äthylnitrit auf Acetamidrazonhydrochlorid in absol. A.



Versuche. *Acetamidrazonhydrochlorid*, C₂H₇N₃ + HCl, durch Zufügen von 30 g Acetiminöäthylätherhydrochlorid (1 Mol) zu einer Lsg. von 8 g N₂H₄ (1 Mol) in 150—200 ccm absol. A. bei —10°. Rötliche Blättchen aus absol. A., F. 131—132°. Sll. in W., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. sofort. Die freie Base ist in wss. u. absol.-alkoh. Lsg. in der Kälte beständig; beim Erhitzen mit verd. Lauge entstehen Essigsäure, NH₃ u. N₂H₄. — *Acethydrazidinhydrochlorid*, C₂H₈N₄ + HCl, aus 7,7 g N₂H₄ (ca. 2 Mol) in 150—200 ccm absol. A. beim Zufügen von 15 g salzsaurem I (1 Mol) bei —3° bis +1°. Das Rk.-Ergebnis ist sehr von äußeren Einflüssen, z. B. von Art u. Dauer des Rührens abhängig. Rötliche Nadeln aus absol. A., Blättchen aus gewöhnlichem A. Zers. sich bei ca. 140—150°, je nach Dauer des Erhitzens. Die freie Base ist in der Kälte beständig; beim Erhitzen mit Lauge entstehen CH₃.CO₂H u. N₂H₄. Mit Zn-, Cd-, Cr-, Al u. Pb-Salzen gibt die Base Ndd. der betreffenden Hydroxyde; mit Ni-, Co- u. Fe-Salzen erhält man violette, braunrote u. blutrote Färbungen. Das Ni-Komplexsalz wurde in Form violetter hyroskop. Krystalle isoliert. *Sulfat*, 2 C₂H₈N₄ + H₂SO₄, farblose Nadeln, verändert sich bei 130°, gibt bei 192—193° eine klare Schmelze. *Pt.-Salz*, 2 C₂H₈N₄ + H₂PtCl₆; *Pikrat*, C₂H₈N₄ + C₆H₃O₇N₃, zers. sich bei 126—128°. — *3,5-Dimethyl-4-amino-1,2,4-triazol* (VII), beim Erhitzen von Acethydrazidinhydrochlorid auf 120—150°. Krystalle aus absol. A., F. 198—199°. Als Nebenprod. wurde bei sehr kurzem Erhitzen eine Verb. vom Zers.-Punkt 150°, bei langem Erhitzen eine Verb. vom F. 225—228° beobachtet. — *Essigsäureäthylesterazin*, C₈H₁₀O₂N₂ (V), durch Zufügen von 15 g N₂H₄ in 50 ccm absol. A. zu 60 g salzsaurem I in 400 ccm absol. A. unter Eiskühlung. Blättchen, sintert bei 26°, F. 28°. Außerordentlich flüchtig. Als Nebenprod. tritt VII auf. — Einw. von Nitrit auf Acethydrazidin oder Acetamidrazon in saurer Lsg. vgl. Original. Aus Acetamidrazonhydrochlorid u. Äthylnitrit in absol. A. erhält man bei schwachem Ansäuern u. nachfolgendem Neutralisieren mit NH₃ eine Verb. vom F. 174—175°, beim Neutralisieren mit NaOCH₃ eine Verb. vom F. 182—183°; läßt man die Lsg. unverändert, so erhält man *5-Methyl-tetrazol*, C₂H₄N₄ (VI), Blättchen aus A. + Bzl., F. 145—146°. (Mh. Chem. 63. 285—300. 1933.)

OSTERTAG.

P. Vièles, *Über die Dilactylsäuren und ihr Anhydrid*. (Vgl. C. 1933. II. 2382 u. früher.) Vf. hat die akt. *Dilactylsäuren* durch Verseifung der durch spontane Spaltung des d,l-Dilactylamids gebildeten akt. Amide mit n. NaOH dargestellt. Das Amid von [α]₅₄₆₁¹⁵ = +90,22° liefert eine Säure von F. 88°, [α]₅₄₆₁¹⁷ = +126,8° in W., α₅₇₈₀: α₅₄₆₁ = 0,883, α₄₃₅₈: α₅₄₆₁ = 1,643. — Die verschiedenen Dilactylsäuren wurden nach 3 Verff. dehydratisiert: 1. Durch Acetanhydrid. Dieses wirkt, wie schon l. c. gezeigt, nur auf die d,l-Säure ein, nicht auf die i-Säure. *d,l-Anhydrid* krystallisiert nach 2 Dest. u. zeigt F. 36°, Kp.₂₀ 108°, D.₂₀ 1,2106, n_D²⁰ = 1,44565, M_D = 31,70 (ber. 31,30); liefert mit W. langsam die Säure zurück. Die linksdrehende Säure gab ein *rechtsdrehendes Anhydrid*, [α]₅₄₆₁¹⁷ = +18,7° in Bzl., α₅₇₈₀: α₅₄₆₁ = 0,90, α₄₃₅₈: α₅₄₆₁ = 1,26. — 2. Durch SOCl₂. Mit starkem Überschuß desselben liefert die d,l-Säure ein Gemisch von Anhydrid u. sehr wenig *Dilactylsäuredichlorid*, C₈H₈O₃Cl₂, Kp.₂₀ 85°. Auf die i-Säure wirkt SOCl₂ nicht ein. — 3. Durch Wärme. Die d,l-Säure geht bei Vakuumdest. in das Anhydrid über, während die i-Säure unter 20 mm bei 120° fast unverändert dest. Bei Dest. unter at-Druck zers. sich beide Säuren in W., Acetaldehyd u. CO₂. — Zwischen den verschiedenen Milch- u. Dilactylsäureverbb. besteht folgende Beziehung: d-Milchsäure → Na-Salz + d,l-α-Brom- → d-Milchsäureäthylester (linksdr.) → propionsäureester → d-Dilactylsäureäthylester (linksdr.) → d-Dilactylamid (linksdr.) → d-Dilactylsäure (linksdr.) → d-Dilactylsäureanhydrid (rechtsdr.). Andererseits kann d-Milchsäure über rechtsdrehende Lactylmilchsäure in linksdrehendes Dilactid, isomer mit Dilactylsäureanhydrid, übergeführt werden. — Dilactylsäureanhydrid u. Dilactid können je in einer cis- u. trans-Form auftreten. Die trans-Form des ersteren u. die cis-Form des letzteren sind spaltbar, u. die bisher einzig bekannten beiden Verbb. entsprechen diesen Formen. — Die Umwandlung der Milchsäure in Dilactid ist mit starker Erhöhung der Drehung u. Änderung des Vorzeichens verbunden, die Umwandlung in Dilactylsäureanhydrid dagegen mit schwacher Erhöhung ohne Änderung des Vorzeichens. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1044—46. 12/3. 1934.)

LINDENBAUM.

H. Wunschendorff und P. Valier, *Oxydation von Glucose durch Fehlingsche Lösung in der Kälte*. Die Oxydation von Glucose (I) durch FEHLINGSche Lsg. findet auch in der Kälte statt. Die sofort einsetzende Rk. verlangsamt sich allmählich bis schließlich ein Gleichgewichtszustand eintritt. Bei 27° u. diffusum Licht ist das Gleichgewicht nach 70 Stdn. erreicht. Es ist unabhängig von der ursprünglichen Cu-Salz-Konz., doch tritt dieses Gleichgewicht bei Erhöhung der Cu-Salz-Konz. schneller ein. Im Gleichgewichtszustande ist I in der Lsg. nicht mehr vorhanden. Während zur Oxydation von 50 mg I in der Wärme 88,29 mg Cu erforderlich sind, werden in der Kälte nur 78,5—79,5 mg Cu verbraucht. Die Abweichung von der theoret. Menge (35,31 mg) ist in beiden Fällen groß. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 64—67. Jan. 1934. Laboratoire de Chimie Générale Pharmaceutique et Toxicologie. Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger.)

KOBEL.

H. Wunschendorff und P. Valier, *Die Produkte der Oxydation von Glucose durch Fehling-Reagens*. Bei der Oxydation von Glucose durch FEHLINGSche Lsg. scheinen in der Wärme wie in der Kälte die gleichen Rk.-Prodd. gebildet zu werden, doch ist es wahrscheinlich, daß ihre relativen Mengen mit der Temp. variieren. Als hauptsächlichste Rk.-Prodd. wurden festgestellt: *Acetaldehyd*, *Milch-*, *Glucuron-*, *Tartrou-* u. *Gluconsäure*. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 68—73. Jan. 1934. Laboratoire de Chimie Générale Pharmaceutique et Toxicologie. Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger.)

KOBEL.

Ichiro Sakurada und Keiroku Hutino, *Röntgenographische Untersuchung des Konnjakumannans*. III. *Orientierung der Micelle bei Dehnen, Ausfrieren und Trocknen*. (Vgl. C. 1933. II. 1989.) Es wurde röntgenograph. festgestellt, daß sich die Micellen des β -Konnjakumannans nicht nur beim Dehnen parallel der Dehnungsrichtung orientieren, sondern auch in den ausgetrockneten Filmen u. ausgefrorenen Scheiben orientiert gelagert sind. Die Micellen sind also anisodiametr. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 662B. 1933 [nach dtsh. Ausz. ref.].)

OHLE.

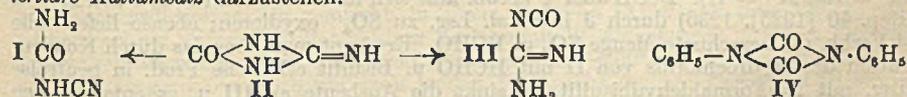
Tommaso Vitale, *Gitterstruktur und Kolloidstruktur von Cellulosesubstanzen*. (Boll. Ass. ital. Chem. tessile colorist. 8. 43—46. 92—95.)

KRÜGER.

Margaret Helena O'Dwyer, *Neuere Fortschritte in der Erforschung der Hemicellulose- und Holzchemie*. (Vgl. C. 1932. II. 3384.) Sammelreferat. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. 968—71. Princes Risborough, Bucks, Forest Prodd. Res. Lab.)

KRÜGER.

J. S. Blair und G. E. P. Smith jr., *Die Tautomerie von Cyanharnstoff mit Guanylisocyanat*. Für Cyanharnstoff (vgl. C. 1926. I. 2326. I. 2326) sind kettenförmige (I) u. ringförmige (II) Struktur in Betracht gezogen worden (BAUMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 8 [1875]. 709; WUNDERLICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 19 [1886]. 448). Bei Ketten-Ringtautomerie käme noch die Struktur von Guanylisocyanat (III) in Frage, das aus II entstehen kann. Bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 entsteht nach BAUMANN Biuret, was mit I im Einklang steht, während aus III Guanidin entstehen muß. Vff. haben festgestellt, daß bei der Hydrolyse sowohl Biuret, als auch Guanidin entsteht. Es ist also anzunehmen, daß Cyanharnstoff entweder Ringstruktur besitzt u. bei der Hydrolyse zu I u. III aufgespalten wird, oder daß Ring-Kettentaotomerie zwischen den 3 Formen besteht. Ein Beweis für die Ringstruktur ist das in seinen Eigg. dem Cyanharnstoff ähnliche Dimere des Phenylisocyanats von HOFMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 4 [1871]. 246. 266), das Formel IV entspricht. — Von den 3 H-Atomen des Cyanharnstoffs ist in wss. Lsg. nur eines ionisiert. In fl. NH_3 gelingt es dagegen, auch das sekundäre u. tertiäre Kaliumsalz darzustellen.



Versuche. *Cyanharnstoff*, $C_2H_5ON_3$ (I). Aus Cyanamid u. Kaliumcyanat. Nur wenig hygroskop. Zieht begierig NH_3 an unter Verflüssigung. — *Monokaliumsalz*, $C_2H_5ON_3K$. Aus I (0,40 g) u. KNH_2 (aus 0,092 g K) in fl. NH_3 . Ll. in fl. NH_3 . — *Dikaliumsalz*, $C_2HON_3K_2$. Aus 0,10 g I u. KNH_2 (0,091 g K), unl. in NH_3 . — *Trikaliumsalz*, $C_2ON_3K_3$. Aus 0,10 g I u. KNH_2 (0,152 g K), unl. in NH_3 . — *Diphenyldisocyanat*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Darst. nach SNAPE, J. chem. Soc. London 49 [1886]. 254. (J. Amer. chem. Soc. 56. 907—10. 5/4. 1934. STANFORD Univ., Calif.)

SCHÖN.

Tenney L. Davis und James Mac C. Farnum, *Relative Reaktionsgeschwindigkeiten von Alkoholen mit Phenylisocyanat*. Es werden die relativen Rk.-Geschwindig-

keiten von *Methanol*, *Äthanol*, *n-Propanol*, *Isopropanol*, *n-Butanol*, *Isobutanol*, *sek. Butanol*, *tert. Butanol*, *n-Pentanol* u. *Isopentanol* gemessen, indem die Mischung je zweier Alkohole in äquivalenten Mengen mit *Phenylisocyanat* bei 26° in Bzl. zur Rk. gebracht u. das Mengenverhältnis der dabei entstandenen *Urethane* bestimmt wird. Die Rk.-Geschwindigkeiten — bezogen auf *Methanol* = 1,0 — der primären Alkohole liegen zwischen 0,7 u. 1,0, die der sekundären etwa bei 0,3, der tertiären unter 0,01. (J. Amer. chem. Soc. 56. 883—85. 5/4. 1934. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) SCHÖN.

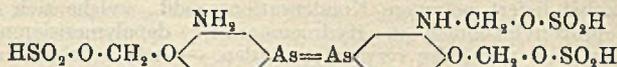
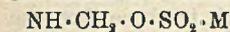
Tenney L. Davis und **Fred Ebersole**, *Relative Reaktionsgeschwindigkeiten von Aminen mit Phenylisocyanat*. Die relativen Rk.-Geschwindigkeiten von *Äthylamin*, *n-Propylamin*, *n-Butylamin*, *n-Amylamin* u. *Anilin* im Vergleich mit *Ammoniak* werden gemessen. Es wird in Ä. bei 0° gearbeitet, im übrigen vgl. vorst. Ref. Für *Ammoniak* = 1,0 sind die Rk.-Geschwindigkeiten von *Äthylamin* = 9,72, *n-Propylamin* = 8,22, *n-Butylamin* = 9,17, *n-Amylamin* = 9,17, *Anilin* = 0,53. Der Fehler beträgt 3—5%, bei *Anilin* 9%. Der Einfluß der Alkylreste auf die Rk.-Geschwindigkeit ist bei Aminen u. Alkoholen gleich. (J. Amer. chem. Soc. 56. 885—86. 5/4. 1934. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) SCHÖN.

K. A. Kozeschkow und **A. P. Alexandrow**, *Untersuchungen über metallorganische Verbindungen*. III. *Die Synthese von bleiorganischen Verbindungen aus Bleisalzen der Carbonsäuren*. (II. vgl. C. 1934. I. 203.) Vff. zeigen, daß die Synthese von bleiorgan. Verb. aus entsprechenden Pb-Salzen geeigneter Carbonsäuren möglich ist. Sie haben das K-Salz der Malonestersäure mit *Triphenylchlorplumban* zum Salz $(C_6H_5)_3Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ umgesetzt; dieses läßt sich therm. leicht in CO_2 u. $(C_6H_5)_3Pb \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ spalten. Analog wurde das Benzylderiv., $(C_6H_5)_3Pb \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 C_2H_5$, dargestellt.

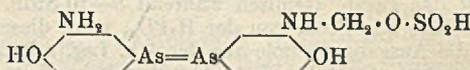
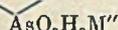
Versuche. *Triphenylbleisalz der Malonäthylestersäure*, $C_{22}H_{22}O_4Pb$. 2,2 g K-Salz der Malonestersäure (aus Malonester u. alkoh. KOH mit wenig Ä. u. bei 0°) in 50 ccm h. absol. Ä. gel., Lsg. von 6,1 g $(C_6H_5)_3PbCl$ (vgl. GILMAN u. ROBINSON, C. 1930. I. 203) in 70 ccm absol. Aceton zugefügt, 15 Min. gekocht, nach Erkalten filtriert u. eingeengt. Weiße Nadeln, F. (korr.) 159—160° unter CO_2 -Entw., unl. in W., Ä., PAe., sonst l. — *Triphenylbleiessigsäureäthylester*, $C_{22}H_{22}O_2Pb$. Voriges unter 15 mm auf 160—165° bis zur nachlassenden CO_2 -Entw. (Barytwasser) erhitzt, mit v. PAe. ausgezogen, Lsg. eingeengt u. offen stehen gelassen. Aus Ä. weiße Krystalle, F. (korr.) 59—60°, unl. in W., sonst mehr oder weniger l. — *K-Salz der Benzylmalonäthylestersäure*. Aus je 1 Mol. Benzylmalonester u. KOH in absol. Ä. unter Kühlung; nach Verschwinden der alkal. Rk. h. filtriert u. eingeengt, Krystalle schnell mit Ä. gewaschen. Zers. 180°, äußerst hygroskop. — *Triphenylbleisalz der Benzylmalonäthylestersäure*, $C_{30}H_{28}O_4Pb$. Aus vorigem u. $(C_6H_5)_3PbCl$ wie oben. Aus Bzl. weiß, kristallin, F. (korr.) 131—132° unter CO_2 -Entw., unl. in W., Ä., PAe., sonst mehr oder weniger l. — *Triphenylbleibenzylessigsäureäthylester*, $C_{29}H_{28}O_2Pb$. Aus vorigem unter 25 mm bei 128—132° wie oben. Aus Ä. weiße Krystalle, F. 82—84°, unl. in W., sonst mehr oder weniger l. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 527—30. 11/4. 1934. Moskau, Univ.) LB.

W. J. C. Dyke und **Harold King**, *Die Konstitution des Sulfarsphenamins*. Über die Zus. des aus *Salvarsan*, *Formaldehyd* u. $NaHSO_3$ darstellbaren *Sulfarsphenamins* herrscht Unklarheit. Durch Kondensation von *p-Aminophenylarsinsäure* mit *Na-Formaldehydbisulfid* bzw. *Formaldehyd* u. *Bisulfid* u. starkes Ansäuern wird I (M = H) erhalten, während aus schwächer sauren Lsgg. I (M = Na) ausfällt. *3-Amino-4-oxypheylarsinsäure* (II) liefert unter ähnlichen Bedingungen III (M' = M'' = Na oder M' = Na, M'' = H). Der S aller 4 Verb. läßt sich nach ELVOVE (U. S. Publ. Health Rep. 40 [1925]. 1235) durch J in alkal. Lsg. zu SO_4'' oxydieren; ebenso liefern alle 4 Verb. die berechnete Menge SO_2 u. $HCHO$. Erwärmt man aber das durch Kondensation des Hydrochlorids von II mit $HCHO$ u. *Bisulfid* erhaltene Prod. in neutraler Lsg. mit *Na-Formaldehydbisulfid*, so sinkt die Ausbeute an III u. es entsteht eine Verb. mit nach ELVOVE nicht vollständig zu SO_4'' oxydierbarem S. — *Sulfarsphenamin* verschiedener Herkunft enthielt 3,8—4,7% zu SO_4'' oxydierbarem u. 8,0—8,2% nicht oxydierbarem S. Aus diesen u. anderen Tatsachen wird geschlossen, daß im käuflichen *Sulfarsphenamin* die nach ELVOVE bestimmbaren Methylensulfidgruppen an Aminogruppen u. die anderen an OH-Gruppen gebunden sind. Demnach ist *Sulfarsphenamin* das Na-Salz der *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenbenzol-O,O',N-trimethylenschwefligen Säure* (IV). Durch starke Säuren wird IV zu V hydrolysiert. Es ist anzunehmen, daß zuerst die OH-Gruppe der Hydrochloride der o-Aminophenolderiv. mit dem *Formaldehyd* reagiert, während die Aminogruppe sich erst bei 60—70° in

neutraler oder alkal. Lsg. mit präformiertem Na-Formaldehydbisulfid kondensiert. Durch Oxydation des Hydrolysenprod. von IV mit J bzw. H_2O_2 wurde II erhalten. — Die therapeut. Wrkg. u. Toxizität der 9 möglichen O- u. (oder) N-Methylensulfite des Salvarsans soll untersucht werden.



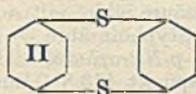
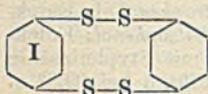
IV



V

Versuche. *p*-Aminophenylarsino-*N*-methylensulfosaures Na (I, M = Na), $C_7H_5O_6NSAsNa$, 2,5 H_2O . — Dinatriumsalz der 3-Amino-4-oxypyphenylarsino-*N*-methylensulfosaure (III, M' = M'' = Na), $C_7H_5O_7NSAsNa_2 \cdot 6H_2O$. Daraus durch Lösen in n-HCl u. Einengen das Mononatriumsalz, $C_7H_5O_7NSAsNa \cdot 4H_2O$. Verkohlt beim Trocknen bei 90°. Die wss. Lsg. des Salzes ist kongosauer. — Die hauptsächlichste Verunreinigung im käuflichen Sulfarsphenamin besteht aus Na_2SO_4 . Während die käuflichen Präparate sowohl bei der Einw. von Perhydrol, als auch HNO_2 dunkle Rotfärbung zeigen, gab eine aus Na-Formaldehydbisulfid u. der Salvarsanbase dargestellte Verb., $C_{14}H_{14}O_8N_2S_2AsNa_2$, keine Rotfärbung mit HNO_2 . (J. chem. Soc. London 1933. 1003—12. London, Nat. Inst. for Med. Research.) BERSIN.

V. C. Parekh und P. C. Guha, *Synthese des p,p'-Diphenylendimonosulfids*. Durch Oxydation des *p*-Phenylendimercaptans entsteht ein weißes, amorphes Pulver von der empir. Formel $(C_6H_4S_2)_n$, dessen Unlöslichkeit in allen organ. Solvenzien eine Mol.-Gew.-Best. unmöglich macht. Vff. haben versucht, die Verb. zu entschwefeln, um so zu einem l. arom. KW-stoff zu gelangen. Als das einzige brauchbare Agens erwies sich Naturkupfer oder frisch reduziertes Cu. Das aus dem Rk.-Gemisch isolierte Prod. war aber kein KW-stoff, sondern besaß nach Analysen u. Mol.-Gew.-Best. die Formel $C_{12}H_8S_2$. Da es unter der Wrkg. reduzierender Agenzien keine Spur Mercaptan liefert, also kein Disulfid sein kann, erteilen ihm Vff. Formel II eines *p,p'*-Diphenylendimonosulfids. Verb. $(C_6H_4S_2)_n$



kann als *p,p'*-Diphenylentetrasulfid (I) angesehen werden. Erörterungen bzgl. der Raumformel von II vgl. Original.

Versuche. *p*-Phenylendisulfochlorid. Aus Sulfanilsäure über $SO_3K \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$ u. $C_6H_4(SO_3K)_2$. F. 139°. Vgl. ZINCKE u. FROHNEBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 2721). — *p*-Phenylendimercaptan. In Gemisch von 31 g des vorigen, 100 g Zn-Staub u. 150 ccm W. unter Rühren 300 ccm rohe konz. HCl eingetropft, 1 Stde. schwach, dann unter Zusatz von weiteren 20 g Zn u. 100 ccm HCl stark erhitzt, schnell in Eiswasser gekühlt, filtriert, Nd. mit absol. A. digeriert, ungel. Teil nochmals mit Zn u. HCl behandelt, schließlich alkoh. Extrakte eingeengt u. in W. gegossen. Aus A., F. 98°. Ausbeute 12 g. — Verb. $(C_6H_4S_2)_n$. Voriges in möglichst wenig h. A. gel., alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. zugegeben, 2 Min. erhitzt, h. filtriert, mit h. A. gewaschen. F. > 300°. Vgl. l. c. — *p,p'*-Diphenylendimonosulfid (II), $C_{12}H_8S_2$. 1. Voriges mit frisch reduziertem Cu gemischt, in einem Rohr im CO_2 -Strom (aus $MgCO_3$ entwickelt) erhitzt, öliges Destillat in einer Vorlage mit W. aufgefangen u. mit A. isoliert. 2. Gemisch des vorigen mit Cu in einem Kölbchen auf 2—300° verschieden lange erhitzt, mit Bzl. ausgezogen. Ausbeute nach beiden Verf. sehr gering. Das dicke Öl setzte bei längerem Verweilen im Vakuumexsiccator Krystalle ab. Aus Bzl., F. 148°. (J. Indian chem. Soc. 11. 95—100. Febr. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.) LB.

Alexis Tschitschibabin, *Phosphorsäure als Kondensationsmittel: Alkylierung von Phenolen und ihren Athern*. Vf. faßt die Hauptresultate seiner Unters. wie folgt zusammen: 1. H_3PO_4 ist ein vorzügliches Kondensationsmittel für die Alkylierung der Phenole u. ihrer einfachen Äther mittels sekundärer u. besonders tertiärer Alkohole. 2. Von den primären Alkoholen gibt nur der Typus des Benzylalkohols gute Resultate; gesätt. primäre Alkohole reagieren nur, wenn sie sich zu sekundären oder tertiären

Alkoholen isomerisieren können. 3. Ungesätt. KW-stoffe reagieren in Ggw. von H_3PO_4 leicht, besonders wenn sie neben der Doppelbindung verzweigte Ketten enthalten. 4. Bei mäßiger Temp. bilden sich hauptsächlich Verbb. mit Alkylen in o zu OH oder OR. 5. Die mehrwertigen Phenole reagieren ebenso leicht wie die einwertigen. 6. Allylalkohol liefert polymere Kondensationsprodd., welche sich durch trockene Dest. zu Isopropenylphenolen u. Hydrocoumaranen depolymerisieren. 7. Die H_3PO_4 kann regeneriert u. wieder verwendet werden. — Arbeitsweise: Man nimmt 400 g H_3PO_4 von D. 1,85—1,87 auf 1 g-Mol. zu alkylierender Substanz, vermischt, wenn es angeht, die eine Hälfte derselben mit der Substanz u. die andere Hälfte mit dem Alkohol, tropft das zweite Gemisch während 8—10 Stdn. in das erwärmte u. gerührte erste, trennt das Rk.-Prod. von der H_3PO_4 , verd. diese mit W. u. äthert aus. Meist lassen sich die Ausgangsphenole aus der äth. Lsg. mit 20%ig NaOH entfernen (vgl. VAVON u. ZAHARIA, C. 1928. II. 1431). Man behandelt den Ä.-Rückstand mit CLAISENSCHER Lauge, um neutrale Prodd. zu entfernen, dest. die Phenole im Vakuum usw. — Beispiele: Aus m-Kresol u. tert.- $C_4H_9 \cdot OH$ oder i- $C_4H_9 \cdot OH$: 75—80% o-tert.-Butyl-m-kresol, F. 23°, Kp.₁₆ 121—122°. — Aus o-Kresol u. tert.- $C_4H_9 \cdot OH$: 78% o-tert.-Butyl-o-kresol, F. 27°, Kp.₁₄ 122,5°. — Aus p-Kresol u. tert.- $C_4H_9 \cdot OH$: 73% o-tert.-Butyl-p-kresol, F. 44°, Kp.₁₄ 118—119°. — Aus m-Kresol u. tert.- $C_5H_{11} \cdot OH$: tert.-Amyl-m-kresol, Kp.₁₀ 119—122°. — Aus m-Kresol u. Menthol: Menthyl-m-kresol, Kp.₂ 152—155°. — Aus o-Kresol u. Benzylalkohol: o-Benzyl-o-kresol, F. 52°, Kp.₁₂ 180—186°. Ferner Polybenzyl-o-kresole. — Aus Xylenol-(1,2,4) u. i- $C_3H_7 \cdot OH$: Isopropylxylenol, Kp.₁₇ 127 bis 130°. — Aus Xylenol-(1,2,4) u. tert.- $C_4H_9 \cdot OH$: tert.-Butylxylenol, Kp.₁₇ 126—128°. — Aus Resorcin u. tert.- $C_4H_9 \cdot OH$: 56,9% tert.-Butylresorcin, Kp.₁₅ 134—136° u. 27,7% Di-tert.-butylresorcin, F. 123°. — Aus o-Kresolmethylläther u. tert.- $C_4H_9 \cdot OH$: 65% o-tert.-Butyl-o-kresolmethylläther. — Aus Phenol u. Allylalkohol oder Propylenglykol: ein Polymeres, dissoziierbar zu o-Isopropenylphenol. — Aus m-Kresol u. Caprylen: Capryl-m-kresol, Kp.₁₁ 152—154°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1239—42. 26/3. 1934.)

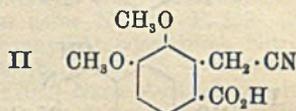
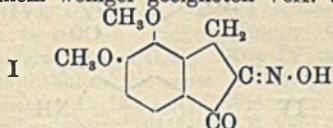
LINDENBAUM.

N. N. Jefremow, Über Phenolstyphnate. Unters. der binären Systeme der Styphninsäure mit Phenolen (vgl. C. 1928. I. 188). — System Styphninsäure-Phenol: Aus der Erstarrungskurve wird auf die Existenz der (unbeständigen) Verbb. $C_6H(OH)_2 \cdot (NO_2)_3$, C_6H_5O , $C_6H(OH)_2(NO_2)_3 \cdot 2C_6H_5O$ u. $C_6H(OH)_2(NO_2)_3 \cdot 3C_6H_5O$ gefolgert. Eutektikum bei 37,7° u. 91,3% Phenol. — Styphninsäure bildet mit o-Nitrophenol ein Eutektikum bei 37,2° u. 83,5% o-Nitrophenol. — Styphninsäure — m-Nitrophenol: Eutektikum bei 83,8° u. 72,8% m-Nitrophenol. — p-Nitrophenol bildet mit Styphninsäure ein Styphnat (1:1), unbeständig; Übergangspunkt 113,8°; Eutektikum bei 99,6° u. 86,2% p-Nitrophenol. — Mit 2,4-Dinitrophenol bildet Styphninsäure ein Eutektikum bei 74,4° u. 71,5% Dinitrophenol. — Mit Pikrinsäure bildet Styphninsäure ein ununterbrochenes isomorphes Gemisch. — 2,4,6-Trichlorphenol gibt mit Styphninsäure keine Verbb.; Eutektikum bei 60° u. 91,8% $C_6H_2Cl_3O$. — Mit den 3 Kresolen bildet Styphninsäure Verb. 1:1. Eutektikum für o-Kresol bei 17,2° u. 94,8% Kresol, für m-Kresol bei 3,4° u. 96% Kresol, für p-Kresol bei 27,3° u. 96,7% Kresol. — Trinitrokresol gibt mit Styphninsäure keine Verbb., Eutektikum bei 68,8° u. 88,3% $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Beim Schmelzen von Styphninsäure- α -Naphthol-Gemischen (1:1) findet Zers. statt; aus der alkoh. Lsg. der Komponenten konnte ein Styphnat (1:1) erhalten werden; zers. sich oberhalb 120°. Ein stabileres Styphnat erhält man mit β -Naphthol. Dem Styphnat (1:1) entspricht ein gut entwickeltes Maximum, eutekt. Punkt 166,3° u. 37,02% β -Naphthol; orange. Das erste Eutektikum liegt bei 144,0° u. 12,3%, das zweite bei 113,0° u. 92,0% Naphthol. — Die 3 isomeren Dioxybenzole bilden sämtlich Verbb. mit Styphninsäure; die Verb. mit Hydrochinon ist sehr unbeständig. Brenzcatechin liefert eine relativ beständige Verb.; dem Styphnat (1:1) entspricht ein distekt. Punkt von 129,0°; die Verb. ist in fl. Zustände braunrot, in festem grauviolett; zers. sich oberhalb des F. Erstes Eutektikum der Schmelzkurve bei 123,4° u. 24,5%, zweites bei 98,6° u. 81,6% Brenzcatechin. Weniger charakterist. ist die Verb. der Styphninsäure mit Resorcin; Übergangspunkt 123,5° u. 38% Resorcin. Eutektikum bei 98,0° u. 76,5% Resorcin. Mit Hydrochinon wurde die Existenz der unbeständigen Verb. $C_6H(OH)_2(NO_2)_3 \cdot 2C_6H_4(OH)_2$ nachgewiesen (142,6°). Das System 2-Nitroresorcin-Styphninsäure zeigt ein Eutektikum bei 75,4° u. 81,7% Nitroresorcin; eine Verb. gehen die beiden Komponenten nicht ein. Mit 4-Nitroresorcin bildet Styphninsäure ein Eutektikum bei 76,1° u. 69,5% 4-Nitroresorcin. Ebenso wenig verbindet sich 4,6-Dinitroresorcin mit Styphninsäure. Letztere löst 16,5% Dinitroresorcin, letzteres

bis 17,5% Styphninsäure; der eutekt. Punkt 147,2° entspricht 25,5% Dinitroresorcin. Das Diagramm Styphninsäure-2,4-Dinitroresorcin ist durch ein Eutektikum bei 105,0° u. 61,0% Dinitroresorcin gekennzeichnet. Mit Nitrohydrochinon bildet Styphninsäure ein Eutektikum von 92,0° u. 65,2% Nitrohydrochinon. Die Gemische der beiden Komponenten zersetzen sich beim Überhitzen. — *Styphninsäure-3-Nitrobrenzcatechin*: Eutektikum 76,4° u. 79,4% Nitrobrenzcatechin. Mit 4-Nitrobrenzcatechin liefert Styphninsäure ein Eutektikum vom F. 117,3° u. 55,8% Nitrobrenzcatechin. Beständige Styphnate wurden also nur mit β -Naphthol u. Brenzcatechin erhalten. (Ann. Inst. Analyse physicochim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] 5. 75 bis 141.)

SCHÖNFELD.

Satyendra Nath Chakravarti und M. Swaminathan, *Synthese der 5,6-Dimethoxyhomophthalsäure und einiger Monomethoxyhomophthalsäuren*. Zur Synthese der 5,6-Dimethoxyhomophthalsäure wurde 2,3-Dimethoxyzimtsäure (Darst. vgl. C. 1929. II. 875) zur Hydrozimtsäure reduziert u. diese nach RUHEMANN (C. 1920. I. 735) zum 4,5-Dimethoxy-1-hydrindon cyclisiert; dessen Isonitrosoderiv. (I) wurde mittels Toluol-p-sulfochlorids zu II isomerisiert u. dieses schließlich hydrolysiert. Die Säure wurde mit geringerer Ausbeute auch durch Oxydation des 4,5-Dimethoxy-1-hydrindons mit Dichromat u. H_2SO_4 erhalten. — 5- u. 4-Methoxyhomophthalsäure wurden ganz analog synthetisiert. Erstere ist schon von INGOLD u. PIGGOTT (C. 1923. III. 762) nach einem weniger geeigneten Verf. dargestellt worden.

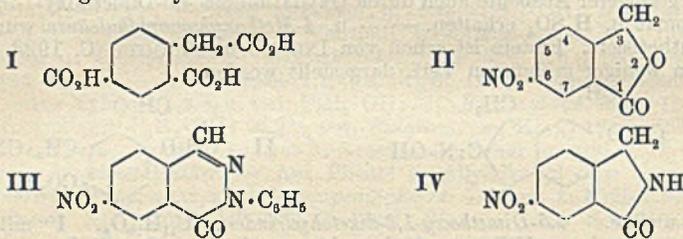


Versuche. 4,5-Dimethoxy-1,2-diketohydrinden, $C_{11}H_{10}O_4$. I mit 40% ig. Formalin u. etwas konz. HCl unter Rühren bis zum beginnenden Sieden u. dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, abgekühlt u. mit W. verd. Aus Bzl. gelbes Pulver, F. 150° (Zers.). — 4,5-Dimethoxyindochinoxalin, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Aus vorigem u. o-Phenyldiamin in h. A. Aus A. Nadeln, F. 192°. — 5,6-Dimethoxyphenylacetoneitril-2-carbonsäure (II), $C_{11}H_{11}O_4N$. I in 10% ig. NaOH mit Toluol-p-sulfochlorid versetzt, 10 Min. auf W.-Bad erhitzt, Filtrat mit konz. HCl gefällt. Aus verd. CH_3OH , F. 175°. — 5,6-Dimethoxyhomophthalsäure, $C_7H_6O_4$. II mit 10% ig. NaOH 5 Stdn. gekocht, Filtrat mit konz. HCl gefällt. Aus W. Nadeln, F. 196°. — 5-Methoxyisonitroso-1-hydrindon, $C_{10}H_9O_3N$. 5-Methoxy-1-hydrindon (Darst. nach INGOLD u. PIGGOTT, l. c.) in CH_3OH mit Isoamylnitrit u. konz. HCl bei 50° $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig gerührt. Aus A. gelbe Nadeln, F. 221° (Zers.). — 5-Methoxy-1,2-diketohydrinden, $C_{10}H_8O_3$. Aus vorigem wie oben. Aus Bzl. Nadeln, F. 152°. — 5-Methoxyindochinoxalin, $C_{16}H_{12}ON_2$, aus A., F. 140°. — 5-Methoxyphenylacetoneitril-2-carbonsäure, $C_{10}H_9O_4N$, aus CH_3OH Nadeln, F. 177°. — 5-Methoxyhomophthalsäure, F. 222°. — 6-Methoxy-1-hydrindon. Darst. aus 6-Nitrohydrindon vgl. l. o. Vff. haben die Verb. mit ca. 20% Ausbeute wie folgt erhalten: Lsg. von p-Methoxyhydrozimtsäurechlorid in trockenem Nitrobenzol unter Kühlung allmählich mit Lsg. von $AlCl_3$ in Nitrobenzol versetzt, nach Stehen über Nacht mit W. zers. u. mit Dampf dest., wobei erst das Nitrobenzol, dann die reine Verb. überging. Aus A. Nadeln, F. 109°. — Isonitrosoderiv., $C_{10}H_9O_3N$, aus A. gelbe Nadeln, F. 234° (Zers.). — 6-Methoxy-1,2-diketohydrinden, $C_{10}H_8O_3$, aus A. gelbe Platten, F. 126°. — 6-Methoxyindochinoxalin, $C_{16}H_{12}ON_2$, aus A. seidige Nadeln, F. 156°. — 4-Methoxyphenylacetoneitril-2-carbonsäure, $C_{10}H_9O_4N$, aus CH_3OH Nadelchen, F. 140°. — 4-Methoxyhomophthalsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, aus W. Nadelchen, F. 188°. (J. Indian chem. Soc. 11. 101 bis 105. Febr. 1934. Annamalainagar, Univ.)

LINDENBAUM.

W. Borsche, K. Diacont und H. Hanau, *Über 5-Carboxyhomophthalsäure, 6-Nitrophthalid und 6-Nitrophthalimidin*. Bei ihren Arbeiten über Podophyllin waren BORSCHKE u. NIEMANN (C. 1932. II. 3725) zu einer Tricarbonsäure $C_{10}H_5O_6$ (Toluoltricarbonsäure) gekommen, für welche sie anfangs auch die Formel der 5-Carboxyhomophthalsäure (I) in Betracht gezogen hatten. Vff. haben daher I von der Homophthalsäure aus synthetisiert. — TEPPEMA (C. 1923. I. 762) hat gezeigt, daß das schon von HÖNIG (1885) dargestellte, aber unrichtig formulierte Hauptnitrierungsprod. des Phthalids das 6-Nitrophthalid (II) ist. Vff. haben ohne Kenntnis der TEPPEMASCHEN Arbeit die Stellung des NO_2 auf 2 Wegen abgeleitet: 1. Nitrophthalid wurde in Stellung 3 bromiert u. dann zur Phthalaldehydsäure hydrolysiert; diese war ident. mit der 2-Alde-

hydro-5-nitrobenzoesäure von WEGSCHEIDER u. Mitarbeitern (Mh. Chem. 24 [1903]. 816). 2. Nitrophthalid kondensiert sich mit aromat. Aldehyden (+ Piperidin) zu 3-Aryliden-deriv. ; diese Rk. setzt voraus, daß sich das NO₂ in p zum CH₂ befindet. — Das NO₂ in II wurde katalyt. zu NH₂ reduziert u. dieses auf dem Diazowege gegen CN ausgetauscht. Es ist aber nicht gelungen, das so erhaltene 6-Cyanphthalid mit KCN zu 2-[Cyanmethyl]-5-cyanbenzoesäure aufzuspalten u. dadurch II eindeutig mit I zu verknüpfen. — Im 3-Benzal-II kann katalyt. zuerst das NO₂ u. dann die Äthylenbindung reduziert werden. Es gelang nicht, 3-Benzal-II durch KOH zur nitrierten Desoxybenzoin-o-carbonsäure aufzuspalten, weil Spaltung in II u. Benzaldehyd eintrat. — 6-Nitrophthalimidin (IV) konnte aus II weder durch Erhitzen im NH₃-Strom noch durch Verschmelzen mit Harnstoff erhalten werden, dagegen glatt durch Nitrierung von 2-Nitrosophthalimidin u. Entfernung des NO durch sd. Eg. Die Stellung des NO₂ folgt wieder aus der Kondensationsfähigkeit mit aromat. Aldehyden. — 2-Methylphthalimidin wird ebenfalls in Stellung 6 nitriert. Dagegen liefert 2-Phenylphthalimidin ausschließlich 2-[4'-Nitrophenyl]-phthalimidin, welches mit aromat. Aldehyden nicht reagiert u. noch auf einem anderen Wege synthetisiert wurde. Desgleichen wird 2-p-Tolylphthalimidin trotz besetzter 4'-Stellung im Toluylrest nitriert.



Versuche. 5-Nitrohomophthalsäure, C₆H₇O₆N. Homophthalsäure in konz. H₂SO₄ gel., bei 0° Lsg. von KNO₃ in H₂SO₄ eingetroppt, nach 24 Stdn. auf Eis gegossen. Aus W. gelbliche Nadelbüschel, F. 215°. — 5-Aminohomophthalsäurehydrochlorid. Durch Erwärmen der vorigen mit Sn, rauch. HCl u. etwas W. — 5-Acetaminohomophthalsäure, C₁₁H₁₁O₆N. Aus vorigem durch Stehen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Aus 50%ig. Essigsäure kugelige Nadeln, F. 208°. — 5-Cyanhomophthalsäure, C₁₀H₇O₄N. Vorvoriges in verd. HCl diazotiert, mit Cupridiammin-KCN-Lsg. (vgl. F. P. 684 400; C. 1930. II. 2053) umgesetzt, Filtrat mit HCl übersättigt, ausgeäthert u. mit Dampf dest. Aus Ä. + PAe., dann W. mkr. Nadelchen, F. 190°. — 5-Carboxyhomophthalsäure (I), C₁₀H₈O₆. Vorige (roh) mit rauch. HCl 2-mal eingedampft, mit A. ausgekocht. Durch Einengen (Kohle) der Monodhylester, C₁₂H₁₂O₆, aus W. Kryställchen, F. 195—196°. Durch 3-std. Erwärmen desselben mit rauch. HCl die Säure, aus W. Prismen, F. 220° (Aufschäumen). — 5-Nitrohomophthalsäuredimethylester, C₁₁H₁₁O₆N. Durch 4-std. Kochen der Säure mit CH₃OH-H₂SO₄. Aus CH₃OH Nadeln, F. 99°. — 5-Aminohomophthalsäuredimethylester. Durch Hydrierung des vorigen in CH₃OH mit Pd-Kolloid. Aus CH₃OH Nadelchen. In CH₃OH mit HCl-Gas das Hydrochlorid, F. 235°. — 5-Cyanhomophthalsäuredimethylester, C₁₂H₁₁O₄N. Aus vorigem Hydrochlorid wie oben. Rohprod. in Chlf. aufgenommen u. 2-mal im Hochvakuum dest. (148°). F. 80—82°. — 5-Carboxyhomophthalsäuretrimethylester, C₁₃H₁₄O₆. Durch 2-std. Erwärmen des vorigen mit CH₃OH u. konz. H₂SO₄. Aus CH₃OH Prismen, F. 95°.

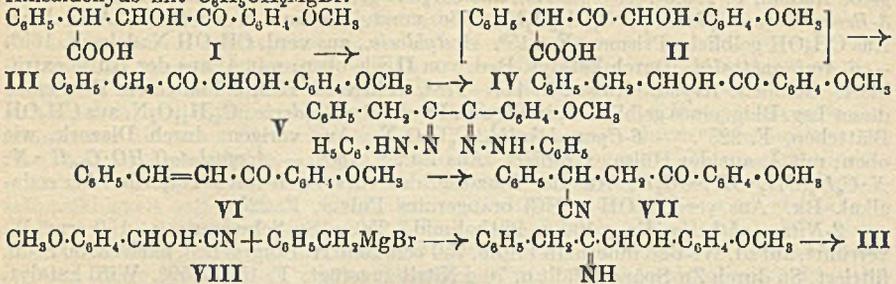
6-Nitrophthalid (II). Phthalid in konz. H₂SO₄ gel., bei 0° Lsg. von KNO₃ in H₂SO₄ eingetroppt, nach 12 Stdn. in Eisw. eingerührt. Aus Eg. gelbliche Nadeln, F. 145°. — 4-Nitrophthalid, C₈H₅O₂N. Durch starkes Einengen der Eg.-Mutterlauge in geringer Menge. Aus Eg. u. CH₃OH, F. 136°. — 2-Aldehydo-5-nitrobenzoesäure. II auf 175° erhitzt, innerhalb 2 Stdn. die berechnete Br-Menge im CO₂-Strom durch eine Capillare eingeleitet, hellgelbes, glashartes Harz (F. um 90°) mit W. gekocht. F. 162°. — Phenylhydraron, C₁₄H₁₁O₄N₃. In W. mit Phenylhydrazinhydrochlorid. Leuchtend rot, F. 140°. — 2-Phenyl-7-nitrobenzopyridazon (III), C₁₄H₉O₃N₃. Durch Kochen des vorigen mit CH₃OH oder Eg. Gelbe Nadeln, F. 171°. — 2-Aldehydo-5-nitrobenzoesäure-2',4'-dinitrophenylhydraron, C₁₄H₇O₆N₅, gelbe Kryställchen, F. 292°, wl. — 3-Benzal-6-nitrophthalid, C₁₅H₉O₄N. Durch 20 Min. langes Erhitzen von II, Benzaldehyd u. einigen Tropfen Piperidin auf 190—200°. Aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 236—237°. — Analog: 3-Salicyliden-, aus Chlf. hellgelbe Nadeln, F. 210°. 3-Anisyliden-, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 201,5°. 3-Piperonyliden-, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 244°. 3-[p-Dimethylamino-

benzal]., aus Pyridin rotbraune Prismen, F. 270°. — 3-Benzal-6-aminophthalid, $C_{15}H_{11}O_2N$. Obige Nitroverb. in CH_3OH -Suspension + Pd-Kolloid mit H bis zum berechneten Verbrauch geschüttelt, verdampft, mit CH_3OH aus der Hülse extrahiert. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 206,5°. *Acetylderiv.*, aus CH_3OH gelbliche Blättchen, F. 258—259°. — 3-Benzyl-6-aminophthalid, $C_{15}H_{13}O_2N$. Wie vorst. bis zur beendeten H-Aufnahme. Aus CH_3OH gelbliche Prismen, F. 145°. *Acetylderiv.*, aus verd. CH_3OH Nadeln, F. 165°. — 6-Aminophthalid. Durch katalyt. Red. von II wie oben; mit Ä. aus der Hülse extrahiert. Gelbliche Krystalldrüsen, F. 177—178°, ll. in verd. HCl, bei längerem Erwärmen dieser Lsg. Bldg. eines gelblichen, in W. unl. Prod. *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{11}O_2N$, aus CH_3OH Blättchen, F. 225°. — 6-Cyanophthalid, $C_9H_5O_2N$. Aus vorigem durch Diazork. wie oben; mit Ä. aus der Hülse extrahiert. Aus Eg., F. 188°. — Azofarbstoff $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. Aus der Diazolsg. des vorvorigen mit β -Naphthol bei sodalkal. Rk. Aus verd. KOH + HCl orangefarbes Pulver, F. 225°.

2-Nitrophthalimidin. 100 g Phthalimid, 250 g Sn-Schwamm u. 150 ccm W. verrührt, auf sd. W.-Bad innerhalb 1 Stde. 750 ccm rohe HCl zugegeben, nach ca. 30 Stdn. filtriert, Sn durch Zn-Späne gefällt u. 70 g Nitrit zugefügt. F. 157—159°. Wird katalyt. mit Pd-Kolloid glatt zu Phthalimidin reduziert. — 6-Nitroderiv., $C_8H_5O_2N_3$. In H_2SO_4 mit KNO_3 wie oben. Aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 167°. — Verb. $C_{10}H_{11}O_5N$. Aus der CH_3OH -Mutterlauge des vorigen nach starkem Einengen. Weiße Nadeln, F. 102°. Vielleicht liegt 2-[Methoxymethyl]-5-nitrobenzoesäuremethylester vor. — 6-Nitrophthalimidin (IV), $C_8H_6O_3N_2$. Durch Kochen des vorvorigen (roh, noch feucht) mit Eg. bis zur beendeten Stickoxydentw. Aus Pyridin gelbe Nadeln, F. 253° (Zers.). — 2-Acetylderiv., $C_{10}H_8O_4N_2$. Aus IV mit h. Acetanhydrid oder durch Nitrieren von 2-Acetylphthalimidin. Aus Aceton gelbliche Blättchen, F. 157°. — 3-Benzal-6-nitrophthalimidin, $C_{15}H_{10}O_4N_2$. Wie oben bei 160—170°. Nach Auskochen mit CH_3OH aus Pyridin braune Blättchen, F. 285° (Zers.). — Analog: 3-Anisal., aus Pyridin dunkelgelbe Blättchen, F. 254°. 3-Piperonyliden-, rotbraune Nadeln, F. 299°. — 6-Aminophthalimidin, $C_8H_8ON_2$. Durch katalyt. Red. von IV wie oben; Gemisch verdampft, aus der Hülse mit CH_3OH extrahiert. Aus W. gelbliche Nadelchen, F. 247°. — 6-[Benzoylamino]-phthalimidin, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. In Pyridin mit $C_6H_5 \cdot COCl$ (auch Überschuß). Aus CH_3OH gelbliche Blättchen, F. 285°. — 2-Methyl-6-nitrophthalimidin, $C_9H_8O_3N_2$. Aus 2-Methylphthalimidin wie oben; nach Gießen in Eisw. mit Soda neutralisiert. Aus W. rötlichgelbe Plättchen, F. 150°. — 3-Benzalderiv., $C_{10}H_{12}O_3N_2$, aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 158°. — 2-Methyl-6-aminophthalimidin, $C_9H_{10}ON_2$. Wie oben. Nach Vakuumdest. F. 209°. *Acetylderiv.*, aus W. Nadeln, F. 246°. — 2-Cyanbenzylbromid. Durch Bromieren von 2-Cyantoluol. Kp.₁₅ 152—155°. F. 79°. — N-[2'-Cyanbenzyl]-4-nitroanilin, $C_{14}H_{11}O_2N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Voriges mit p-Nitroanilin erhitzt (bei ca. 140° lebhaftes Rk.), einige Min. auf 170—180° gehalten, mit sd. 2-n. HCl ausgezogen u. neutralisiert. Aus CH_3OH bräunlichgelbe Nadeln, F. 219°. — 2-[4'-Nitrophenyl]-phthalimidin, $C_{14}H_{10}O_3N_2$. 1. Durch Nitrieren von 2-Phenylphthalimidin wie oben. 2. Durch 48-std. Kochen des vorigen mit 10%_{ig}. K_2CO_3 -Lsg. Aus Eg. gelbliche Nadelchen, F. 233° (Zers.). — 2-Cyan-4-nitrobenzylbromid, $C_8H_5O_2N_2Br$, aus CH_3OH hellgelbe Krystalldrüsen, F. 130°. Liefert durch Hydrolyse II. — N-[2'-Cyan-4'-nitrobenzyl]-anilin, $C_{14}H_{11}O_2N_3$. Aus vorigem in Bzl. u. Anilin als Hydrobromid. Aus organ. Lösungsm. (tief violettrote Lsgg.) gelbliche Nadelchen, bei 150° violett, F. 181° (Zers.). Überführung in 2-Phenyl-IV gelang nicht. — 2-p-Tolylphthalimidin, $C_{11}H_{13}ON$. 1. 2-Cyanbenzylbromid mit p-Toluidin verschm., 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, Sodalsg. zugefügt u. mit Dampf dest., Rückstand aus 50%_{ig}. CH_3OH umkrystallisiert. 2. N-p-Tolylphthalimid mit Sn-Schwamm in CH_3OH + konz. HCl bis zur Lsg. des Sn erhitzt, mit W. stufenweise gefällt. Nadeln, F. 141°. — Nitroderiv., $C_{15}H_{12}O_3N_2$, aus Eg. hellgelbe Sternchen, F. 204°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 675—86. 11/4. 1934. Frankfurt a. M., Univ.). LINDENBAUM.

E. P. Kohler und Louis Leers, Die Reaktionen gewisser γ -Ketosäuren. II. *Hydroxylderivate*. (I. vgl. 1934. I. 3463.) α -Phenyl- β -oxy- β -amisoxypropionsäure (I) färbt sich in Lsg. von überschüssiger k. verd. NaOH gelb, u. nach einiger Zeit fällt ein Oxyketon (III) aus, dessen Struktur durch Synthese bewiesen wurde. Es bildet bei gewöhnlicher Temp. das einzige Rk.-Prod., ist gegen Alkali nicht beständig u. lagert sich in ein niedriger schmelzendes Isomeres (IV) um, das gegen Alkali stabil ist. III u. IV geben mit Phenylhydrazin das gleiche Osazon (V), die Isomerie muß also auf Platzwechsel zwischen Oxy- u. Ketogruppe beruhen. Wegen seiner Unbeständigkeit gegen Alkali muß III das primäre Prod. sein. Mit der Aufklärung des Umlagerungsmechanismus ist zugleich das

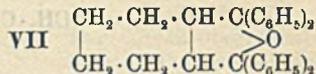
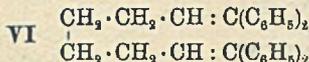
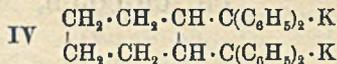
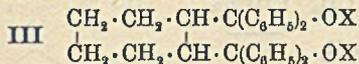
in der I. Mitt. gegebene Schema bewiesen. — Zur Synthese von I wurde an Benzalacetylanisol (VI) HCN angelagert (VII), die nach der Verseifung entstandene Säure bromiert u. Br gegen OH ausgetauscht. — Synthese von III aus dem Cyanhydrin des Anisaldehyds mit $C_6H_5CH_2MgBr$.



Versuche. α -Phenyl- β -anisoylpropionitril, $C_{17}H_{15}O_2N$ (VII). 25 g VI in 500 ccm A. + 15 ccm Eg. + 40 g KCN in 75 ccm W. rasch zum Sieden erhitzen (17 Min.), in ein mit Eis u. Kochsalz gekühltes Becherglas gießen, mit 500 ccm W. verd., ausgefallenes Nitril aus A. umkrystallisieren. F. 68°. — α -Phenyl- β -anisoylpropionsäure, $C_{17}H_{15}O_4$. F. 141°. Methylester, $C_{18}H_{17}O_4$. F. 97°. — α -Phenyl- β -brom- β -anisoylpropionsäure, $C_{17}H_{15}O_4Br$. F. 158°. — α -Phenyl- β -oxy- β -anisoylpropionsäure, $C_{17}H_{15}O_5$ (I). Aus voriger mit kochendem W. F. 159°. — α -Phenyl- γ -oxy- β -oxo- γ -(*p*-methoxyphenyl)-propan, $C_{16}H_{15}O_3$ (III). Aus I bei 24-std. Stehen in geringem Überschuß von 1% ig. NaOH. Feine Nadeln aus A. F. 119°. Osazon (V). F. 156° (vgl. JÖRLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 50 [1917]. 406). α -Phenyl- β -oxy- γ -oxo- γ -(*p*-methoxyphenyl)-propan, $C_{16}H_{15}O_3$ (IV). Aus III beim Kochen mit 2% ig. NaOH. F. 62°. Osazon ident. mit vorigem. Oxime, $C_{16}H_{17}O_3N$. Mit NH_2OH u. Alkali entstehen 2 isomere Oxime vom F. 135° u. 118°, die durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. getrennt werden können. — α -Phenyl- α -oxy- β -oxo- γ -(*p*-methoxyphenyl)-propan, $C_{16}H_{15}O_3$. $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aus *p*-Methoxybenzylmagnesiumchlorid u. Benzaldehydcyanhydrin. Nadeln. F. 126°. Wird auch bei längerem Kochen mit NaOH nicht verändert. (J. Amer. chem. Soc. 56. 981—82. 5/4. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) SCHÖN.

G. Wittig und G. Waltnitzki, Über eine neuartige Ringsprengung gewisser Cyclohexanderivate. Das durch Addition von 2Na an $(C_6H_5)_2C : CH_2$ (I) gebildete $(C_6H_5)_2CNa \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CNa(C_6H_5)_2$ (II) geht bei Eliminierung des Na in I zurück (SCHLENK u. BERGMANN, C. 1928. II. 654; WITTIG u. v. LUPIN, C. 1928. II. 2356). Vff. haben geprüft, ob diese Sprengung der C-Kette auch dann erfolgt, wenn ihre C-Atome Glieder eines stabilen Ringsystems sind. Aus cis- u. trans-Hexahydrophthalsäureester u. C_6H_5Li wurden die Glykole III (X = H) dargestellt. Diese lieferten mit $CH_3OH +$ Spur HCl nicht die gewünschten Dimethyläther, sondern die Anhydride VII, welche auch mit Eg.-HCl oder mit sd. Eg. allein erhalten werden konnten, u. zwar bei der letzteren Rk. auffallenderweise die trans-Verb. leichter (1 Stde.) u. glatter (ca. 95%) als die cis-Verb. (5 Stdn. u. ca. 60%). Daß den beiden Glykolen dieselbe Konfiguration zukommt wie den entsprechenden Ausgangsestern, wurde durch Überführung des rechtsdrehenden trans-Esters über stark linksdrehendes Glykol in stark rechtsdrehendes Anhydrid bewiesen. Die Erhaltung der opt. Aktivität schließt eine etwaige Umlagerung der Diastereomeren aus. — Die Dimethyläther III (X = CH_3) konnten durch Umsetzung der Glykole mit Phenylisopropylkalium zu den Glykolaten III (X = K) u. sodann dieser mit CH_3J erhalten werden. Sie lieferten, in Dioxan mit K-Na geschüttelt, die metallorgan. Verb. IV. Daß diese Ätherspaltungen glatt erfolgten, bewies die Alkohololyse der Rk.-Prodd. zu den beiden stereoisomeren 1,2-Dibenzhydrilcyclohexanen (V). Als man nun zwecks Eliminierung der K-Atome Tetramethyläthyldibromid auf IV einwirken ließ, erhielt man kein Cyclobutanderiv., sondern aus beiden Diastereomeren das von BERGMANN (C. 1930. II. 3148) auf anderem Wege dargestellte 1,1,8,8-Tetra-phenyloctadien-(1,7) (VI). Diese Ringsprengung entspricht im Prinzip der C-Kettensprengung II \rightarrow I. — BERGMANN (l. c.) hat durch 4-wöchentliches Schütteln von VI mit Li in Ä. einen KW-stoff erhalten, der nach Zus. u. F. 212—213° mit trans-V ident. sein dürfte. Vff. haben VI in absol. Dioxan unter N mit Li geschüttelt. Nach 3 Tagen war die Rk. beendet, u. die Alkohololyse des leuchtend braunroten Nd. ergab ein KW-stoffgemisch, welches sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. in ca. 60%

trans-V u. ca. 30% *1,1,8,8-Tetraphenyl-octan* zerlegen ließ. Letzteres wurde auch durch Hydrierung von VI dargestellt. VI addiert demnach teils 2 Li unter Rückbildg. von IV (Li statt K), teils 4 Li an den Doppelbindungen. Mit K-Na statt Li erhielt man in kürzerer Zeit (ca. 24 Stdn.) dieselben KW-stoffe, jetzt aber ca. 20% trans-V u. 80% Tetraphenyl-octan. Es ist bemerkenswert, daß hierbei nur die trans-Form von V auftritt.

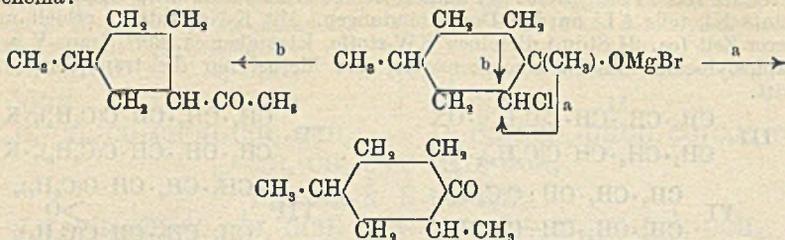


Versuche. *cis-1,2-Bis-[diphenyloxymethyl]-cyclohexan* (III, X = H), $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ u. Li in absol. Ä. hergestellte $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ -Lsg. mit äth. Lsg. von *cis-Hexahydrophthalsäurediäthylester* versetzt (N-at, Kühlung!), nach 12 Stdn. in W. gegossen usw. Nach Digerieren mit PAe. aus CH_3OH , dann Bzl. + PAe. Krystalle, F. 204 bis 206°. — *Anhydrid* (VII), $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}$. Aus vorigem: 1. in k. absol. CH_3OH + Spur methylalkoh. HCl (1 Tag); 2. in sd. Eg. + Tropfen HCl; 3. durch 5-std. Kochen in Eg. sofort rein. Krystalle, F. 199°. — *Monomethyläther*, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Glykol in absol. Dioxan mit überschüssigem K unter N 2 Stdn. gekocht, K entfernt, CH_3J zugefügt u. im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus CH_3OH , dann Bzl. + CH_3OH mkr. Nadeln, F. 165—167°. — *Dimethyläther* (III, X = CH_3), $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Vorigen in absol. Ä. gel., unter N äth. Lsg. von Phenylisopropylkalium (ZIEGLER, C. 1929. II. 2185) bis zur bleibenden Rötung eingetragen, nach Zusatz von CH_3J im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt, in W. gegossen. Aus CH_3OH + W., dann Bzl. + CH_3OH Nadelchen, F. 170 bis 172°. — *cis-1,2-Dibenzhydrylcyclohexan* (V), $\text{C}_{32}\text{H}_{32}$. Vorigen in Dioxan mit K-Na (4:1) unter N 1 Tag geschüttelt (schmutzig dunkelroter Nd.), unter N mit CH_3OH bis zur Lsg. des Metalls versetzt, mit W. verd. Aus Eg., F. 174—175°. — *trans-1,2-Bis-[diphenyloxymethyl]-cyclohexan* (III, X = H), $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Analog mit dem trans-Ester. F. 185—185,5°. — *Anhydrid* (VII), $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}$. Wie oben; mit Eg. nur 1 gute Stde. gekocht. F. 221—221,5°. — *Dimethyläther* (III, X = CH_3), $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Wie oben, aber direkt aus dem Glykol. Aus CH_3OH , dann Dioxan oder Cyclohexan Kryställchen, F. 173—175°. — *trans-1,2-Dibenzhydrylcyclohexan* (V), $\text{C}_{32}\text{H}_{32}$. Wie oben (leuchtend ziegelroter Nd.). Aus Butanol Krystalle, F. 210—212°. — (—)-*trans-1,2-Bis-[diphenyloxymethyl]-cyclohexan*, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Mit (+)-trans-Ester ($[\alpha]_D = +28,7^\circ$ in Aceton). Aus Bzl. + PAe. Krystalle, F. 184—186°, $[\alpha]_D = -188^\circ$ in Bzl. — (+)-*Anhydrid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}$, Nadelchen, F. 259—260°, $[\alpha]_D = +279^\circ$ in Bzl. — *1,1,8,8-Tetraphenyl-octandiol-(1,8)* (BERGMANN, l. c.). Aus Korksäuredimethylester u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in absol. Ä. unter N. Nach Auskochen mit Bzn. F. 113—115°. — *1,1,8,8-Tetraphenyl-octadien-(1,7)* (VI). 1. Voriges in Eg. gekocht, einige Tropfen konz. HCl zugesetzt, nach Erkalten Nd. mit Eg., dann CH_3OH gewaschen. 2. *cis-* oder *trans-*Glykol III in Dioxan unter N mit K-Na (4:1) 1 Tag geschüttelt, unter N Lsg. von Tetramethyläthylendibromid in wenig Dioxan bis zur Entfärbung zugeben, über Seesand abgesaugt, mit W. gefällt, Nd. mit CH_3OH digeriert. Aus Propanol, F. 91—92°. — *1,1,8,8-Tetraphenyl-octan*, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}$. VI in Eg.-Suspension mit PtO_2 bei 20° hydriert, h. gel. u. abgesaugt. Nadeln, F. 120—121,5°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 667—75. 11/4. 1934. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

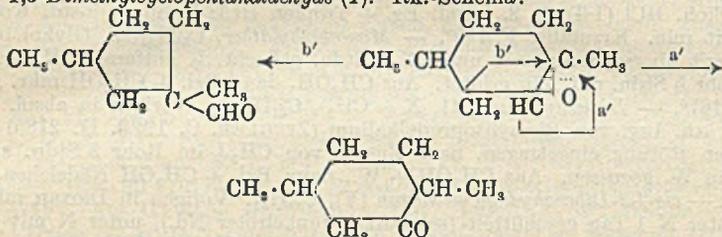
LINDENBAUM.

Tiffeneau, E., Ditz und B. Tchoubar, *Molekulare Umlagerungen in der Reihe des Dimethylcyclohexans, mit oder ohne Ringverengerung, durch Dehalogenierung der Chlorhydrine und durch Isomerisierung der Cyclenoxylde*. (Vgl. C. 1933. I. 1938.) Um mit aller Sicherheit zu beweisen, daß die mit der Dehalogenierung des 1-Methyl-2-jodcyclohexanols-(1) verbundene molekulare Umlagerung (l. c.) teilweise unter CH_2 -Wanderung verläuft, mußte man ein Homologes mit einem Ringsubstituenten derselben Rk. unterwerfen. Vff. haben daher die l. c. beschriebenen Verss. auf die Verb. ausgedehnt, welche zu dem schon vorhandenen CH_3 noch ein p-ständiges CH_3 enthalten. — 1. Dehalogenierung des 2-Chlor-1,4-dimethylcyclohexanols-(1). Darst. desselben aus 2-Chlor-4-methylcyclohexanon u. CH_3MgJ ; Kp._{16–17} 92—94°, D.²¹ 1,0611, $n_D^{21} = 1,4771$. Man läßt es in eine äth. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. tropfen (C_2H_6 -Entw.), erhitzt auf dem W.-Bad bis zur Entfernung des Ä. u. zum Aufblähen u. zerlegt das gebildete Ketongemisch mittels der Semicarbazone. Das eine, F. 132°, ist das des 1-Acetyl-

3-methylcyclopentans; das andere, F. 190°, ist das des 2,4-Dimethylcyclohexanons-Rk.-Schema:



2. Isomerisierung des 1,4-Dimethylcyclohexen-(1)-oxyls. Darst. desselben (Kp. 155°) durch Einw. von J u. HgO auf 1,4-Dimethylcyclohexen-(1) (Kp. 129—130°); daneben bildet sich das entsprechende Jodhydrin. Man leitet es über Infusorienerde bei 220 bis 230° u. zerlegt das Rk.-Gemisch wieder mittels der Semicarbazone. Das eine, F. 160°, ist das des 2,5-Dimethylcyclohexanons; das andere, F. 111°, ist wahrscheinlich das des 1,3-Dimethylcyclopentanaldehyds-(1). Rk.-Schema:



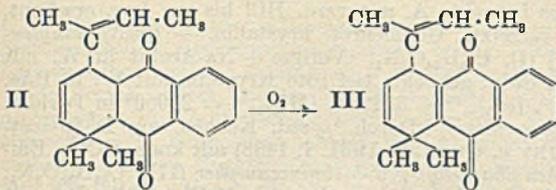
Bei der 1. Rk. bleibt der O am tertiären C, u. es erfolgt doppelte Umlagerung, entsprechend dem Semipinakolintypus, die eine mit CH₂-Wanderung, die andere mit Ringverengung. Bei der 2. Rk. bleibt der O am sekundären C, u. es erfolgt nur eine Umlagerung, entsprechend dem Semihydrobenzointypus, mit Ringverengung; außerdem Bldg. eines Ketons durch einfache H-Wanderung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1039—41. 12/3. 1934.)

LINDENBAUM.

Ch. Prévost, P. Donzelot und E. Balla, *Ramaneffekt, Molekularrefraktion und Konstitution. Über das angebliche Benzylcyclohexen-α*. Ein Beispiel für die starke Tendenz der Doppelbindungen, sich zu konjugieren, ist die Dehydratisierung der Phenylalkylcarbinole der allgemeinen Formel C₆H₅·CH(OH)·CHR₂, welche hauptsächlich zu Homologen des Styrols, nicht zu solchen des Allylbenzols führt. So liefert Äthylphenylcarbinol mit KHSO₄ ausschließlich Propenylbenzol. Aus Isopropylphenylcarbinol wurden neben β,β-Dimethylstyrol ca. 5% eines flüchtigeren KW-stoffes, vielleicht β-Methylallylbenzol, erhalten. — Damit im Widerspruch stände die von v. AUWERS u. TREPPMANN (Ber. deutsch. chem. Ges. 48 [1915]. 1208) behauptete Dehydratisierung des Phenylcyclohexylcarbinols mittels KHSO₄ zum 1-Benzylcyclohexen-(1) (I), welches die Konst. des Allylbenzols besitzt. Genannte Autoren stützen ihre Formel auf die schwache Exaltation der Mol.-Refr. (0,4) u. auf eine KMnO₄-Oxydation. Die Resultate letzterer sind aber nicht beweisend, denn die Bldg. eines Glykols, dessen Konst. nicht bewiesen worden ist, steht auch mit der Formel des Benzylidencyclohexans (II) im Einklang, u. die Bldg. von reichlich Benzoesäure spricht eher für II als für I. Vff. haben den Vers. mit einem absol. reinen Carbinolpräparat wiederholt u. einen KW-stoff von Kp._{9,5} 116°, D.₂₀ 0,9663, n_D²⁰ = 1,556 74, EM_D = 1,32 erhalten. Die Exaltation ist nur mit Formel II vereinbar. Der KW-stoff erstarrt in CO₂-Aceton u. schm. bei —38 bis —36°, also relativ hoch; dies läßt auf eine gewisse Symmetrie schließen, welche Formel I nicht besitzt. β,β-Dimethylstyrol mit derselben Symmetrie schm. bei —52 bis —51°. Die Mol.-Refr. des Styrols, Propenylbenzols u. β,β-Dimethylstyrols weisen Exaltationen von 1,15, 1,14 u. 1,31 auf; auch hieraus ergibt sich die Styrolkonst. des fraglichen KW-stoffs. Das Präparat obiger Autoren war wohl unrein. Schließlich haben Vff. noch die RAMAN-Spektren ihres KW-stoffs u. des β,β-Dimethylstyrols bestimmt u. weitgehende Übereinstimmung gefunden. Formel II ist also gesichert, u. die Dehydratisierung obigen Carbinols verläuft n. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1041—43. 12/3. 1934.)

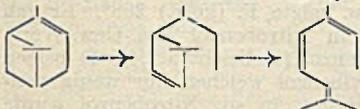
LINDENBAUM.

B. Arbusow, *Über die Isomerisation des α -Pinen zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen)*. I. Mitt. *Darstellung und Eigenschaften*. (Vgl. C. 1933. II. 2125.) Nachzutragen ist: Bei der Umlagerung von α -Pinen zum aliphat. Terpen (I) spielt die Art des Katalysators (Cu, Glasscherben) keine Rolle, wohl aber hängt die Ausbeute von der Temp. u. der Geschwindigkeit des Einströmens der Dämpfe ab. Bei 300° geht I in ein anderes Terpen, Kp.₁₄ 57—58,5°, n_D²² = 1,4735, D.₀²² 0,8422, über; daneben entstehen Polymerisationsprod.



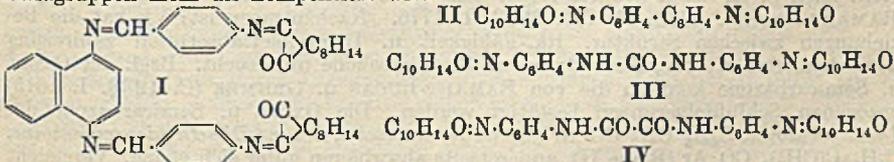
— Mit α -Naphthochinon I ein Additionsprod. C₂₆H₂₂O₂, F. 122° aus PAe. (vermutlich II), das durch Luft in Ggw. von KOH zu einem Dihydroanthrachinonderiv. III, C₂₀H₂₀O₂, F. 120—120,5°, dehydriert wird. Durch HNO₃ läßt sich III zu einer Säure, F. 331° (Zers.) oxydieren. Einw. von H₂SO₄ + Eg. auf I liefert ganz wie beim Allo-ocimen *Dipenten*, ein *Diterpen*, Kp.₄ 142—143°, D.₀²³ = 0,8654, n_D²³ = 1,5080, u. hochsd. Prodd. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 563—69. 11/4. 1934. Kasan, Butlerow-Institut.)

B. Arbusow, *Über die Isomerisation des α -Pinen zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen)*. II. Mitt. *Feststellung der Struktur des Terpens*. (Vgl. vorst. Ref.) Die zunächst zur Synthese des Allo-ocimens versuchte Einw. von Zn auf γ,γ -Dimethylallylbromid u. Tiglynaldehyd führte zu harzigen Prodd., während die Einw. von Mg einen Alkohol, C₁₀H₁₈O, Kp.₁₃ 82—83°, n_D¹⁵ = 1,4700, D.₀¹⁵ 0,8775 lieferte, aus dem durch W-Abspaltung mit K-Bisulfat ein KW-stoff C₁₀H₁₆, Kp.₁₇ 54—55°, Kp.₇₆₀ 160,5°, D.₀¹⁶ 0,7929, n_D¹⁶ = 1,4770 entstand, der aber nicht mit Allo-ocimen ident. war. *Additionsprod.* mit Maleinsäureanhydrid, C₁₄H₁₈O₃, F. 70—71°; daraus mit KOH die Säure C₁₄H₂₀O₄, F. 169—170°. — Das dann nach einer von F. G. FISCHER u. LÖWENBERG (C. 1933. II. 38) angegebenen Methode synthetisierte Allo-ocimen erwies sich nach einem Vergleich der Konstanten als ident. mit dem aus *Pinen* erhaltenen aliphat.



Terpen. Für die Bldg. des letzteren wird nebenst. Schema angegeben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 569—73. 11/4. 1934.)

S. M. Patel und P. C. Guha, *Bisiminocampherderivate mit erhöhter optischer Aktivität*. Nach FORSTER u. Mitarbeitern (C. 1920. I. 463 u. früher), ferner SINGH u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 2177 u. früher) weisen Bisiminocampherderiv. auffallend hohe Drehungen auf, welche einer Vereinigung von azenethenoiden Gruppen, konjugierten Bindungen u. einem Benzolring innerhalb eines engen Molekülbereiches zuzuschreiben sind. Es ist Vff. gelungen, die Verb. I zu synthetisieren, welche 17 konjugierte Doppelbindungen enthält. Ihr Drehwert ist dementsprechend sehr hoch. — Da bekanntlich die CO-Gruppe das Drehungsvermögen organ. Verbb. erhöht, haben Vff. untersucht, wie die Drehung beeinflusst wird, wenn man ein konjugiertes System durch eine CO-, Harnstoff- oder ähnliche Gruppe unterbricht. Als Vergleichssubstanz wurde der p,p'-Diphenylylenbisiminocampher (II; C₁₀H₁₄O = Campherrest wie in I) mit [M]_D = 5565° in Chlf. gewählt. Die Einschaltung eines CO gelang nicht, da p,p'-Diaminobenzophenon mit Campherchinon nicht kondensiert werden konnte. Wohl aber wurden die Verb. III u. IV erhalten, u. dieselben drehen erheblich höher als II, woraus sich ergibt, daß die durch Unterbrechung der Reihe der konjugierten Doppelbindungen verursachte Abnahme durch die Einführung der Harnstoff- u. Oxamidgruppen mehr als kompensiert wird.



Versuche. *Bis-[p-nitrobenzyliden]-1,4-naphthylendiamin*, C₂₄H₁₈O₄N₄. 1,4-Naphthylendiaminhydrochlorid in wenig W. gel., Na-Acetat u. alkoh. Lsg. von p-Nitrobenzaldehyd zugegeben, 3 Stdn. erhitzt. Aus Eg., F. 281°. Red. der NO₂-Gruppen ge-

lang nicht; durch Mineralsäuren wurden die Azomethingruppen angegriffen; andere Red.-Mittel ergaben nur teerige Prodd. — *Bis*-[*p*-acetaminobenzyliden]-1,4-naphthylendiamin, $C_{28}H_{24}O_2N_4$. Wie vorst. mit *p*-Acetaminobenzaldehyd (F. 154—155°). Aus Pyridin braune Nadeln, F. 317°. — *Bis*-[*p*-aminobenzyliden]-1,4-naphthylendiaminhydrochlorid, $C_{24}H_{22}N_4Cl_2$. Voriges in wenig A. mit verd. HCl bis zur Lsg. erwärmt, unter Eiskühlung mit konz. HCl versetzt. Gelblichrot, kristallin. — 1,4-Naphthylbis-[iminobenzylideniminocampher] (I), $C_{44}H_{44}O_2N_4$. Voriges + Na-Acetat in W. mit alkoh. Lsg. von Campherchinon 2 Stdn. gekocht; tief rote Krystalle mit W. u. PAe. gewaschen. Aus absol. A., F. 239°, $[\alpha]_{5780}^{25} = 3340,9^{\circ}$, $[M]_{5780}^{25} = 22050^{\circ}$ in Pyridin. — *Di*-[*p*-aminophenyl]-harnstoffhydrochlorid, Durch $1/2$ -std. Kochen von Di-[*p*-acetaminophenyl]-harnstoff (vgl. MISTRY u. GUHA, C. 1931. I. 1438) mit konz. HCl u. Einengen der filtrierten Lsg. — *Diphenylharnstoff-p,p'*-bisminocampher (III), $C_{38}H_{38}O_2N_4$. Voriges, Na-Acetat u. Campherchinon in A. 2 Stdn. gekocht, mit W. gefällt, Nd. mit PAe. gewaschen. Aus A. wurden 2 isomere Verb. erhalten, die eine in A. swl., aus 98%_{ig}. A. grünlich, F. 280°, die andere aus 70%_{ig}. A. oranges Pulver, F. 266°. Erstere zeigte in Chlf. $[M]_D = 8911,4^{\circ}$. — *Diphenyloxamid-p,p'*-bisminocampher (IV), $C_{34}H_{38}O_2N_4$. Wie vorst. mit Di-[*p*-aminophenyl]-oxamidhydrochlorid (I. c.). Aus A. gelbe Blättchen, F. 183°, $[\alpha]_D^{25} = 1650,4^{\circ}$, $[M]_D^{25} = 9341,7^{\circ}$ in Chlf., $[\alpha]_D^{25} = 2136,9^{\circ}$, $[M]_D^{25} = 12095^{\circ}$ in Pyridin. — *Thiocarbobishydrazinocampher*, $C_{21}H_{30}O_2N_4S = [C_{10}H_{14}O:N:NH]_2CS$. 1 Mol. Thiocarbohydrazid, 2 Moll. Campherchinon u. wasserfreies Na_2SO_4 in absol. A. 30 Stdn. gekocht, Krystalle mit W. u. PAe. gewaschen. Aus A. gelblichbraune Platten, F. 226°, $[M]_D = 1557^{\circ}$ in Chlf. (J. Indian chem. Soc. 11. 87—93. Febr. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Scienc.) LINDENBAUM.

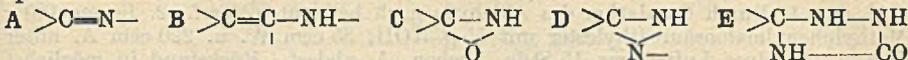
W. Dilthey und G. Hurtig, *Hocharylierte aromatische Verbindungen*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 213.) Eine nochmalige Unters. des in der I. Mitt. beschriebenen Hexaphenylbenzols ergab F. 426—427° oder F. (korr.) 449—450° u. in sd. Nitrobenzol richtige Mol.-Gew.-Werte. Der von DURAND u. WAI-HSUN (C. 1931. I. 1438) als Hexaphenylbenzol angesprochene KW-stoff wurde dargestellt u. zeigte F. (korr.) 268°. Er gab jedoch kryoskop. in Phenanthren u. ebullioskop. in Nitrobenzol Mol.-Gew.-Werte zwischen 349 u. 376, welche auf ein Tetraphenylbenzol (vielleicht 1,2,4,5-?) passen würden. Die CH-Werte von Hexa- u. Tetraphenylbenzol weichen nur wenig voneinander ab. Die Zuverlässigkeit der Mol.-Gew.-Best. in sd. Nitrobenzol wurde mittels Penta- u. 1,2,3,4-Tetraphenylbenzols einwandfrei erwiesen. Die große Spanne zwischen den FF. des Penta- u. Hexaphenylbenzols kann keine Bedenken erregen, denn ähnliche Sprünge weisen die FF. der Penta- u. Hexamethyl-, -äthyl-, -chlor- u. -brombenzole auf. Diese F.-Steigerung ist durch die Erhöhung der Molekülsymmetrie bedingt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 495—96. 11/4. 1934. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

G. Albert Hill, Mervyn H. Little, Stephen Wray jr. und Roger J. Trimby, *Tribenzylmethan*. Der von SCHMERDA (Mh. Chem. 30 [1909]. 387) u. TROTMAN (C. 1925. I. 1593) als *Hexabenzyläthan* beschriebene KW-stoff ist nach kryoskop. Bestimmungen in Bzl. u. Eg. *Tribenzylmethan*. Er entsteht bei der Red. von Tribenzylcarbinol mit HJ u. P (SCHMERDA), aus Tribenzylacetophenon mit $NaNH_2$ u. aus Dibenzylacetophenon mit HJ + P. Das nach SCHMERDA dargestellte Nitroderiv. erwies sich als *Tritrottribenzylmethan*.

Versuche. *Tribenzylcarbinol*, $C_{22}H_{22}O$. Aus Dibenzylketon oder Phenyl-essigsäureäthylester mit $C_6H_5CH_2MgCl$. Krystalle aus A. F. 82°. — *Tribenzylmethan*, $C_{22}H_{22}$. F. 81,8—82°. — *Tritrottribenzylmethan*, $C_{22}H_{19}O_3N_3$. Aus vorigem mit rauchender HNO_3 . Gelbe Krystalle weich bei 74°, zers. bei höherer Temp. (J. Amer. chem. Soc. 56. 911—12. 5/4. 1934. Middletown, Conn., WESLEYAN Univ.) SCHÖN.

Bruzau, *Beitrag zur Kenntnis gewisser Reihen von α -substituierten Ketonen*. Kurze Ref. nach C. R. hebd. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1930. I. 2732. 1931. I. 2606 (mit RAMART-LUCAS). 1932. II. 701. 1933. I. 1776. Nachzutragen ist: Vf. hat die Beziehungen zwischen Struktur, Rk.-Fähigkeit u. Ultravioletabsorption zahlreicher α -substituierter Ketone, ihrer Oxime u. Semicarbazone untersucht. Bzgl. der Oxime u. Semicarbazone konnten die von RAMART-LUCAS u. GRUMEZ (C. 1933. I. 1615) gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt werden. Die Oxime u. Semicarbazone der *Desoxybenzoine*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ar$ (Reihe I), einerseits, der *ms-Dimethyldesoxybenzoine*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot Ar$ (Reihe II), andererseits absorbieren unter sich gleich. Vergleicht man aber (bei gleichem Ar) die Spektren der einen mit denen der anderen Reihe, so ergibt sich, daß die Verb. verschiedene Strukturen besitzen müssen. Die Deriv. der Reihe I enthalten eine ungesätt. Gruppe (absorbierende Form), entsprechend A

oder B; die der Reihe II enthalten eine gesätt. Gruppe (durchlässige Form), entsprechend:

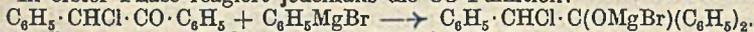


C für die Oxime, D oder E für die Semicarbazone. — Die Derivv. der *ms-Methyl-desoxybenzoin* stellen Gleichgewichtsgemische beider Formen dar. Vom *ms-Methyl-desoxybenzoin* selbst konnten tatsächlich 2 isomere Semicarbazone (durchlässige u. absorbierende Form) isoliert werden. — Die Semicarbazone der *p-Methyl-* oder *p-Methoxyacetophenone* u. *-benzophenone* entsprechen der absorbierenden Form. *p-Methoxybenzophenon* u. desgleichen α,α -*Dimethyl- α -phenylacetone* lieferten je 2 isomere Semicarbazone, deren Spektren fast gleich, nur gegeneinander etwas verschoben sind; hier handelt es sich um die syn- u. anti-Isomeren. — Die Semicarbazone des *Phenylacetons* u. α -*Methyl- α -phenylacetons* scheinen Gemische der durchlässigen u. absorbierenden Form zu sein. — Die Spektren der Desoxy- u. *ms-Methyl-desoxybenzoin* sind denen der *ms-Dimethyl-desoxybenzoin* fast gleich, woraus folgt, daß die beiden ersteren in Lsg. nicht nennenswert enolisiert sind. — Die Absorption variiert mit dem verwendeten Lösungsm. (A. oder Hexan).

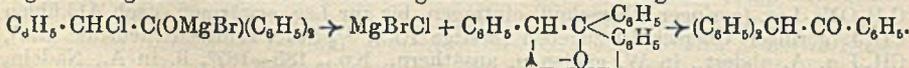
Darst. u. Reinigung von *Isobutyron*, *Penta-* u. *Hexamethylacetone*, *Hexaäthylacetone*, *Mono-* u. *Diallylisobutyron* u. *Cyclohexanon* nach bekannten, vom Vf. teilweise verbesserten Verf. — *Dimethyl-n-butylacetophenon*. Nach BLONDEAU (C. 1928. I. 2391). *Oxim*, $C_{14}H_{21}ON$, aus A., F. 135—136°. — *2,2-Dimethylhexanol-(1)*. Wie l. c., aber mit der 6-fachen berechneten Na-Menge. Ausbeute 60—65%. — *Dimethyl-n-butylacetaldehyd*, $C_8H_{16}O$. Voriges in Eg. mit CrO_3 oxydieren (W.-Bad), Fraktion bis 65° (20 mm) überführen in das *Semicarbazone*, $C_9H_{15}ON_3$, aus A. Nadeln, F. 134—135°, dieses mit 5%_{ig}. H_3PO_4 erhitzen, wobei der Aldehyd mit dem W.-Dampf übergeht. Kp.₂₂ 59—60°, an der Luft sehr oxydabel. — *Desoxybenzoinsemicarbazone*, $C_{15}H_{15}ON_3$, aus A. Krystalle, auf Hg-Bad F. 134—135°, wieder fest, dann F. 147—148°, nach 12 Stdn. im H_2SO_4 -Vakuum noch mit $\frac{1}{4} C_2H_5OH$, nach kurzem Erhitzen auf 100—110° unter 14 mm A.-frei, F. 147—148°. — *4-Methyl-desoxybenzoin*, $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *Oxim*, aus Bzl. Krystalle, F. 130—131°. *Semicarbazone*, $C_{16}H_{17}ON_3$, aus A. Krystalle, F. 145 bis 150°, wieder fest, dann F. 167—168°, nach 12 Stdn. im H_2SO_4 -Vakuum noch mit $\frac{1}{2} C_2H_5OH$, nach ca. 1-std. Erhitzen auf 120° unter 14 mm fast A.-frei, F. 168—169°. — *4-Methoxydesoxybenzoin*, aus A., F. 77—78°. *Oxim*, aus A., F. 118—119°. *Semicarbazone*, $C_{19}H_{17}O_2N_3$, aus A. Krystalle ohne Krystall-A., F. 148—149°. — *Methylphenylacetone-nitril* (*Hydratropasäurenitril*). Aus Benzylcyanid mit NH_2Na u. CH_3J . Entfernung des Benzylcyanids durch Kondensation mit Benzaldehyd u. 10%_{ig}. C_2H_5ONa . Kp.₂₀ 114—115°. — *Methylphenylacetamid* (*Hydratropasäureamid*). 39 g des vorigen mit 69 g 85%_{ig}. H_2SO_4 4 Stdn. auf 60—70° erwärmen, 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen, in verd. NH_4OH gießen. Reinigung durch fraktionierte Krystallisation aus Ä., wodurch schwerer l. Dimethylphenylacetamid entfernt wird. F. 94—98° (noch etwas Dimethylverb. enthaltend), absol. rein F. 92°, Kp.₁₇ 175—177°. Daraus durch Dest. mit P_2O_5 u. etwas Bzl. reines *Nitril*, Kp.₁₇ 108°. — *Dimethylphenylacetone-nitril*. Aus dem käuflichen Prod., welches noch monomethyliertes *Nitril* enthält, durch nochmaliges Methylieren mit NH_2Na u. CH_3J . Kp.₂₀ 112°. — *Dimethylphenylacetamid*. Aus vorigem wie oben. Aus A.-Bzl. perlmutterglänzende Blättchen, F. 160—161°. — *ms-Methyl-desoxybenzoin*, $C_8H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Über dasselbe u. seine Derivv. finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. Desoxybenzoin schnell in 10%_{ig}. C_2H_5ONa -Lsg. (geringer Überschuß) eintragen, bis zur Lsg. erwärmen, nach Abkühlen CH_3J (geringer Überschuß) zugeben (heftige Rk.), $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzen (neutrale Rk.), CH_3J u. A. abdest., in W. gießen u. ausäthern. Kp.₂₀ 185—187°, ll. in A., Nadeln, F. 52°. *Oxim*, aus A., F. 124—125°. — Über das 4-Methoxyderiv. des vorigen vgl. kurzes Ref. Methylierung des 4-Methyl-desoxybenzoin ergab kein reines Prod. — Andere Darst. des *ms-Methyl-desoxybenzoin*: Hydratropasäureamid in 2,5 Moll. C_8H_5MgBr -Lsg. (Geh. durch Titrieren festgestellt) eintragen, Ä. abdest. u. durch Toluol ersetzen, 8 Stdn. kochen, auf Eis-HCl gießen usw., nach mehreren Destst. Fraktion 170—200° (20 mm) wiederholt aus verd. A. umkrystallisieren. F. 50—52°. Ausbeute nur 24%. Lieferte die beiden bekannten *Semicarbazone*, aus A., FF. (blocc) 211—213° u. 159—160°. — *4-Methyl-ms-methyl-desoxybenzoin*, $C_{16}H_{16}O$. Wie vorst. mit p-Tolyl-MgBr. Hier bildet sich auch eine gewisse Menge Ketimidsalz, welches sich bei der Zers. des Rk.-Gemisches als viscoses Prod. an der Gefäßwand absetzt u. durch sd. HCl

zum Keton hydrolysiert wird. Kp.₁₈ 189—191°. *Oxim*, aus A. (fraktioniert), F. 120 bis 122°. *Semicarbazon*, aus A. (fraktioniert), F. 146—149°. — *Hydratropasäure*, C₉H₁₀O₂. 1. Durch Oxydation des Aldehyds nach bekanntem Verf. 2. Besser 100 g Methylphenylmalonsäureäthylester mit 55 g KOH, 35 ccm W. u. 220 ccm A. unter Durchleiten eines Luftstroms 15 Stdn. kochen, A. abdest., Rückstand in möglichst wenig W. lösen, ausäthern (unverscifter Ester), mit HCl ansäuern, Öl in Ä. aufnehmen, Ä. abdest., im Vakuum bis zur beendeten CO₂-Entw. erhitzen u. dest. Kp.₁₅ 149—150°. Ausbeute 41 g. — Aus der sauren wss. Lsg. wurde *Methylphenylmalonsäure* mittels des Cu-Salzes isoliert. F. (Hg-Bad) 171—172°, (bloc) 174—175° (Zers.), dagegen bei langsamem Erhitzen im Röhrchen Zers. 156—157°. — *Hydratropasäurechlorid*. Durch Kochen der Säure mit SOCl₂. Kp.₁₅ 98—100°. — *4-Methoxy-ms-methyl-desoxybenzoinsemicarbazon*, C₁₇H₁₉O₂N₃. Aus dem Keton von F. 58—60° (d + l-Gemisch). Aus A., F. 125—126°. — *4-Oxy-ms-methyl-desoxybenzoin*, C₁₅H₁₄O₂. Wurde bei der Darst. des 4-Methoxyketons aus Hydratropasäurechlorid in einem Falle aus der alkal. Waschlfl. isoliert. Aus Bzl. Krystalle, F. 134—135°. — Andere Darst. des *4-Methyl-ms-methyl-desoxybenzoin*s aus Hydratropasäurechlorid, Toluol u. AlCl₃ mit oder ohne CS₂. Das erhaltene Keton gibt zwar richtige Analysenwerte, ist jedoch nach dem Absorptionsspektrum mit einer ungesätt. Verb., vielleicht C₆H₅·C(CH₃):C(C₆H₅·CH₃)₂, verunreinigt. *Semicarbazon*, C₁₇H₁₉ON₃, aus A. Krystalle, F. 150—151°. *Oxim*, C₁₅H₁₇ON, aus A. Krystalle, F. 123—124°. Das aus dem Oxim durch Erhitzen mit 15%₀ig. HCl u. etwas 40%₀ig. Formalin regenerierte Keton ist rein, zeigt Kp.₃ 154—155°, erstarrt u. bildet aus A.-Ä. Krystalle, F. 46—47°. — Analog wurde mit Bzl. *ms-Methyl-desoxybenzoin* dargestellt. — Von den 3 Verff. zur Synthese der ms-Methyl-desoxybenzoin ist die Kondensation des Hydratropasäurechlorids mit KW-stoffen usw. das beste; jedoch müssen fl. Ketone unbedingt über ein kristallisiertes Deriv. gereinigt werden. Die Ausbeuten nehmen bzgl. der KW-stoffkomponente in der Reihenfolge Bzl., Toluol, Anisol zu. — *α-Methyl-α-phenylacetone* oder *3-Phenylbutanon-(2)*. Aus Hydratropasäurenitril u. CH₃MgJ in sd. Toluol. Reinigung über das *Semicarbazon*, aus A., F. 172 bis 173°; Hydrolyse durch Kochen mit 5%₀ig. H₃PO₄. Kp.₁₈ 100°. — *α,α-Dimethyl-α-phenylacetone* oder *3-Phenyl-3-methylbutanon-(2)*, C₁₁H₁₄O. Aus Dimethylphenylacetoneitril u. CH₃MgJ in Toluol; Rk.-Gemisch aus Eis-HCl gießen u. ausäthern. Dieser Auszug liefert nur wenig Keton; Hauptmenge ist in der sauren wss. Lsg. als Ketimid enthalten u. fällt bei mehrtägigem Stehen infolge langsamer Hydrolyse aus. Nach Stehen der äth. Lsg. über K₂CO₃ campherartig riechendes Öl, Kp.₁₇ 104°. *Semicarbazone* (syn u. anti), C₁₂H₁₇ON₃, aus A. Nadeln, F. 185—186°, schwerer l., u. Nadeln, F. 163 bis 164°, leichter l. — *p-Methylbenzophenonsemicarbazone*, C₁₅H₁₅ON₃, aus A. Krystalle, F. 121—122°. — *p-Methoxybenzophenonsemicarbazone* (syn u. anti), C₁₅H₁₅O₂N₃, aus A. (wiederholt) Krystalle, F. 179—180°, schwerer l., u. derbe Prismen, F. 151—152°, leichter l. — Absorptionskurven fast aller Verbb. im Original. (Ann. Chim. [11] 1. 257—358. März 1934. Paris, Ecole de Physique et de Chimie Ind.) LINDENBAUM.

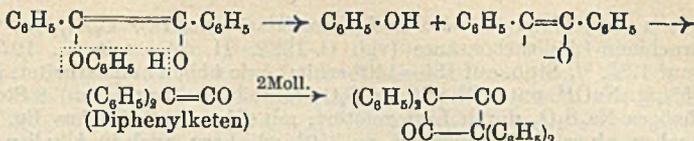
Georges Richard, *Beitrag zur Kenntnis der α-Chlorketone*. (Vgl. C. 1934. I. 1315. 2925.) Vf. hat durch Einw. von 2 Moll. C₆H₅MgBr auf 1 Mol. *1-Chlor-1,2-diphenyläthanal* das von ORECHOW (Bull. Soc. chim. France [4] 25 [1919]. 188) beschriebene *Tetraphenyläthanol*, C₂₆H₂₂O = (C₆H₅)₂CH·C(OH)(C₆H₅)₂, Krystalle, F. 236,5°, erhalten. In erster Phase reagiert jedenfalls die CO-Funktion:



Dieses Prod. kann mit dem zweiten Mol. C₆H₅MgBr einfach unter Austritt von MgBrCl reagieren. Es ist aber auch folgender Rk.-Verlauf möglich:



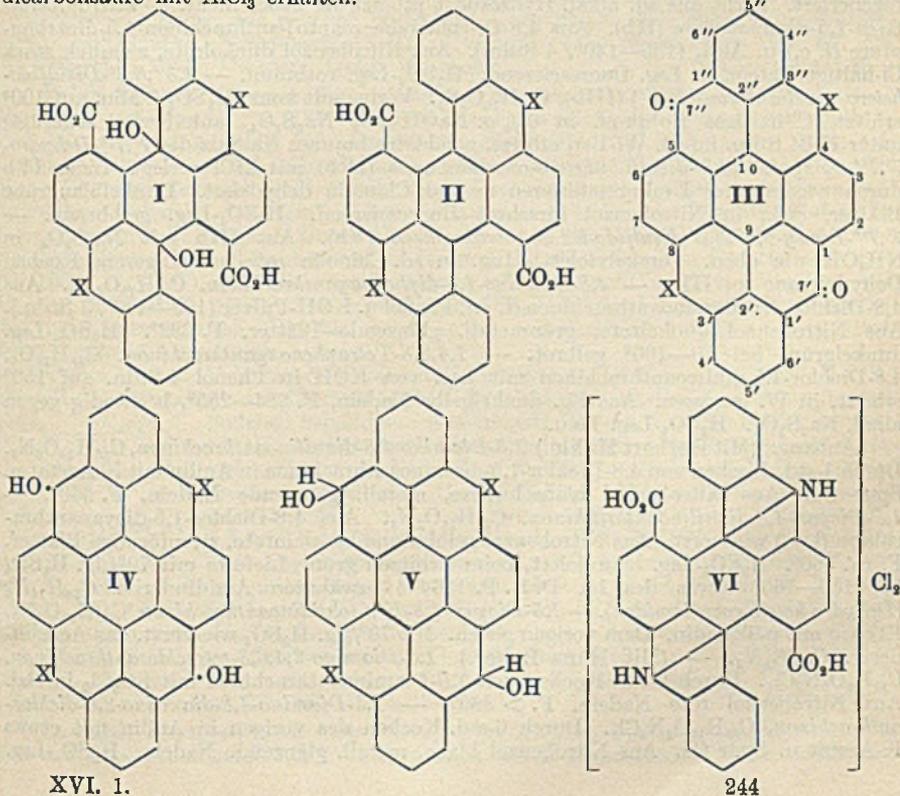
Dieses Keton würde sich mit dem zweiten Mol. C₆H₅MgBr zu obigem Carbinol kondensieren. — Aus dem Rk.-Prod. von C₆H₅MgBr auf *1-Chlor-1-phenyl-2-methyläthanal*, C₆H₅·CHCl·CO·CH₃, hat Vf. das intermediäre Keton, *1,1-Diphenyl-2-methyläthanal*, isolieren können. — Die Rk. von C₆H₅ONa, dargestellt aus der berechneten Menge C₂H₅ONa u. überschüssigem Phenol, auf *1-Chlor-1,2-diphenyläthanal* verläuft n. u. führt zum *1-Phenoxy-1,2-diphenyläthanal* (Benzoinphenyläther), C₆H₅·CH(OC₆H₅)·CO·C₆H₅, F. 85,5°. Dieses dest. im Vakuum unzersetzt, zerfällt aber beim Erhitzen unter at.-Druck in Phenol u. *1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutandion-(2,4)*, C₂₈H₂₀O₂, aus Eg., F. 244 bis 245°, dessen Bldg. sich wie folgt erklären läßt, wenn man die Enolform des Benzoinphenyläthers zugrunde legt:



(C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1242—44. 26/3. 1934.)

LINDENBAUM.

Roland Scholl, Oskar Böttger und Lothar Wanka, *Über ein Sauerstoff- und Schwefelisolologes des anti-diperi-Dibenzcoronenchinons, mit einem Anhang über Anläufe zur Darstellung des stickstoffisologen Diimido-hetero-coerdianthrons*. Im Anschluß an die Synthese des anti-diperi-Dibenzcoronens (C. 1932. I. 3441) haben Vff. festzustellen versucht, ob C-Atome dieses kompakten Ringgebildes oder eines seiner Derivv. durch O, S u. N ersetzbar sind. Dies hat sich als zutreffend erwiesen. — 4,8-Diphenoxyanthrachinon-1,5-dicarbonsäure wird durch AlCl_3 oder NaCl-AlCl_3 zweifellos zuerst in die Säure Ia (das a bedeutet $\text{X} = \text{O}$) umgewandelt, welche aber derartig leicht reduzierbar ist, daß sie sofort in Säure IIa übergeht. Diese ist infolge Bldg. von freiem Cl (Nebenwrkg. des AlCl_3) stets teilweise chloriert; doch kann dieses Cl durch längere Einw. von alk. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entfernt werden. IIa wird durch h. H_2SO_4 leicht zu dem gesuchten *Dioxydo-hetero-coerdianthron* (IIIa) kondensiert (Nomenklatur u. Bezifferung vgl. C. 1932. I. 3439). Dieses wird durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in NaOH -Lsg. zum Na-Salz von IVa, in ammoniakal. Lsg. weiter zu Va reduziert; beide Red.-Stufen reoxydieren sich leicht zu IIIa, u. zwar IVa leichter (schon an der Luft) als Va. — Ganz analog wurde, ausgehend von der 4,8-Di-[phenylmercapto]-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, über die Stufen IIb u. IVb (das b bedeutet $\text{X} = \text{S}$) das *Disulfido-hetero-coerdianthron* (IIIb) synthetisiert, welches sich ebenfalls über IVb hinaus zu Vb reduzieren läßt. — Bei Verss., auch das Diimido-hetero-coerdianthron (III, $\text{X} = \text{NH}$) darzustellen, sind Vff. nicht über das Amidiniumchlorid VI bzw. die entsprechende Amidiniumbase u. über die Säure II ($\text{X} = \text{NH}$) hinausgelangt. VI wurde aus der 4,8-Dianilinoanthrachinon-1,5-dicarbonsäure mit AlCl_3 erhalten.

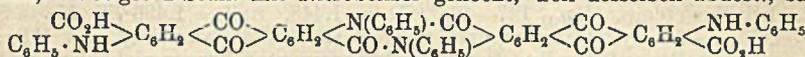


XVI. 1.

Versuche. *hetero-Coerbioxen-1,5-dicarbonssäure* (IIa), $C_{26}H_{14}O_6$. 4,8-Diphenoxyanthrachinon-1,5-dicarbonssäure (vgl. C. 1929. II. 741) mit ca. 10 Teilen $AlCl_3$ 3 Stdn. auf 125° , $\frac{3}{4}$ Stdn. auf $135-140^\circ$ erhitzt, wie üblich aufgearbeitet, in NH_4OH l. Teil in 5%ig. $NaOH$ unter N mit $Na_2S_2O_4$ (anteilmäßig zugegeben) 8 Stdn. gekocht, überschüssiges $Na_2S_2O_4$ durch Luft zerstört, mit Säure gefällt. Aus Eg. (wiederholt) rote Stäbchen, ab ca. 250° dunkel, F. ca. 350° , wl., Lsgg. auch in Alkalien, rot, lebhaft gelb fluoreszierend; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Br, kehrt aber nach Wegkochen des Br zurück. H_2SO_4 -Lsg. erst grünlichgelb, dann grün infolge Bldg. von IIIa. Auch durch Aroylchloride wird IIa zu IIIa kondensiert u. weiter in die Aroylderiv. von IVa übergeführt. — 9,10-Dihydroderiv. Durch mehrstd. Kochen der ammoniakal. Lsg. mit Zn-Staub, wobei Farbe u. Fluorescenz verschwinden, u. Füllen mit HCl. Aus Nitrobenzol fast farblose Blätter. Wird durch H_2O_2 in NH_4OH zu IIa reoxydiert. — 4,3'',8,3'-Dioxy-*hetero-coerdianthron*-(7',7'') (IIIa), $C_{28}H_{10}O_4$. IIa mit konz. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. auf sd. W.-Bad erhitzt, auf Eis gegossen, Nd. mit verd. NH_4OH ausgekocht. Aus Chinolin dunkelblaue, violett schimmernde Nadeln, beim Erhitzen verkohlend, swl. Lsgg., z. B. in Nitro- oder Trichlorbenzol, blau, leuchtend rot fluoreszierend, auf Zusatz von Br fluoreszenzlos grün, nach Wegkochen des Br wieder wie anfangs. H_2SO_4 -Lsg. smaragdgrün. IIIa ist gegen Oxydationsmittel beständig. — 7',7''-Dehydro-7',7''-dioxy-4,3'',8,3'-dioxido-*hetero-coerdianthren* (IVa). Aus IIIa mit $Na_2S_2O_4$ u. $NaOH$ als grünes, unl. *Na-Salz*. Dieses wird an der Luft oder durch H_2O_2 rasch zu IIIa reoxydiert u. färbt Baumwolle grün; die Färbung geht an der Luft in Blau über. Das mit verd. HCl frei gemachte IVa selbst ist schwarzblau u. löst sich in H_2SO_4 rein blau, wird aber durch sd. Chinolin zu IIIa dehydriert. — 7',7''-Dioxy-4,3'',8,3'-dioxido-*hetero-coerdianthren* (Va). Durch Kochen von IIIa in 10%ig. NH_4OH mit $Na_2S_2O_4$. Rot, swl., nicht umkrystallisierbar, da hochsd. Lösungsm. dehydrierend wirken. H_2SO_4 -Lsg. blau, durch W. unverändert färbbar. Wird durch w. konz. H_2SO_4 oder H_2O_2 zu IIIa reoxydiert, ist aber auch in Ggw. von $NaOH$ luftbeständig. Gibt mit methylalkoh. Lauge grüne oder graugrüne Alkoholate u. wird aus diesen durch HCl regeneriert. Färbt aus sd. alkal. Hydrosulfit pflanzliche Faser nicht. — *hetero-Coerbiothien-1,5-dicarbonssäure* (IIb). Aus 4,8-Di-[phenylmercapto]-anthrachinon-1,5-dicarbonssäure (l. c.) u. $AlCl_3$ ($135-140^\circ$, 4 Stdn.). Aus Nitrobenzol dunkelrot, ziemlich stark Cl-haltige Tafeln, in Lsg. fluoreszierend. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun. — 4,3'',8,3'-Disulfido-*hetero-coerdianthron*-(7',7'') (IIIb), $C_{28}H_{10}O_2S_2$. Vorige mit konz. H_2SO_4 5 Min. auf 100° erhitzt, Cl-haltiges Rohprod. in 6%ig. $NaOH$ mit $Na_2S_2O_4$ (anteilmäßig zugefügt) unter H 24 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, gebildetes braunes Na-Salz des 7',7''-Dehydro-7',7''-dioxy-4,3'',8,3'-disulfido-*hetero-coerdianthrens* (IVb) mit HCl zerlegt freies IVb durch wiederholtes Umkrystallisieren aus sd. Chinolin dehydriert. Dunkelblaugrüne Blätter, swl., in Nitrobenzol kirschrot fluoreszierend. H_2SO_4 -Lsg. gelbbraun. — 7',7''-Dioxy-4,3'',8,3'-disulfido-*hetero-coerdianthren* (Vb). Aus IIIb mit $Na_2S_2O_4$ in NH_4OH wie oben. Dunkelviolett. Lsg. in sd. Chinolin rot; bei längerem Kochen Dehydrierung zu IIIb. — 4,8-Diamino-1,5-diphenoxyanthrachinon, $C_{26}H_{18}O_4N_2$. Aus 4,8-Dichlor-1,5-diaminoanthrachinon (l. c.), Phenol u. KOH-Pulver ($160-170^\circ$, 3 Stdn.). Aus Nitrobenzol dunkelrote, grünmetall. glänzende Blätter, F. 282° . H_2SO_4 -Lsg. dunkelgrün, bei $80-100^\circ$ gelbrot. — 1,4,5,8-Tetraphenoxyanthrachinon, $C_{38}H_{24}O_8$. 4,8-Dichlor-1,5-dinitroanthrachinon mit Lsg. von KOH in Phenol 4 Stdn. auf 150° erhitzt, in W. gegossen. Aus Eg. dunkelgelbe Nadeln, F. $234-235^\circ$, beständig gegen alkal. $Na_2S_2O_4$. H_2SO_4 -Lsg. blau.

Anhang. (Mit Herbert Hähle.) 1,5-Diamino-4,8-dianilinoanthrachinon, $C_{28}H_{20}O_2N_4$. Durch 1-std. Kochen von 4,8-Dichlor-1,5-diaminoanthrachinon in Anilin mit K-Acetat u. Spur Cu. Aus Nitrobenzol blauschwarze, metall. glänzende Nadeln, F. 330° . — 1,5-Dicyan-4,8-dianilinoanthrachinon, $C_{28}H_{16}O_2N_4$. Aus 4,8-Dichlor-1,5-dicyananthrachinon (l. c.) wie vorst. Aus Nitrobenzol gelbbraune bis weinrote, sternförmige Blätter, F. ca. 360° . H_2SO_4 -Lsg. blauviolett, beim Erhitzen grün. Lieferte mit 70%ig. H_2SO_4 bei $150-160^\circ$ etwas des im D. R. P. 126444 erwähnten Acridinderiv. $C_{28}H_{14}N_2$ (Dehydro-*hetero-coerdiamiden*). — 1,5-Dicyan-4,8-di-p-toluidinoanthrachinon, $C_{30}H_{20}O_2N_4$. Ebenso mit p-Toluidin. Dem vorigen gleich. Mit 70%ig. H_2SO_4 wie vorst. das Acridinderiv. $C_{28}H_{18}N_2$. — (Mit Hans Behr.) 1,5-Diamino-2,4,6,8-tetrachloranthrachinon, $C_{14}H_2O_2N_2Cl_4$. Durch 2-std. Kochen von 1,5-Diaminoanthrachinon mit SO_2Cl_2 in Bzl. Aus Nitrobenzol rote Nadeln, F. $> 360^\circ$. — 1,5-Diamino-4,8-dianilino-2,6-dichloranthrachinon, $C_{28}H_{18}O_2N_4Cl_2$. Durch 6-std. Kochen des vorigen in Anilin mit etwas K-Acetat u. Spur Cu. Aus Nitrobenzol blaue, metall. glänzende Nadeln. H_2SO_4 -Lsg.

schmutzig grün. — *1,5-Diamino-4,8-di-p-toluidino-2,6-dichloranthrachinon*, $C_{28}H_{22}O_2N_4Cl_2$. Analog. Dem vorigen gleich. — *1,5-Dicyan-2,4,6,8-tetrachloranthrachinon*, $C_{16}H_2O_2N_2Cl_4$. Obiges *1,5-Diamino-2,4,6,8-tetrachloranthrachinon* in konz. H_2SO_4 diazotiert, 1 Stde. bei $15-20^\circ$ stehen gelassen, auf Eis gegossen, mit Na_2SO_4 als Diazoniumsulfat gefällt, bei 0° abgesaugt, mit W. angerührt, in $40-50^\circ$ w. $K_3Cu(CN)_4$ -Lsg. eingetragen u. gekocht, h. abgesaugt u. mit verd. HNO_3 ausgekocht. Aus Nitrobenzol (Kohle) hellbraune Nadeln. — *1,5-Dicyan-4,8-dianilino-2,6-dichloranthrachinon*, $C_{28}H_{14}O_2N_4Cl_2$. Durch 3-std. Kochen des vorigen in Anilin mit K-Acetat u. Cu. Aus Nitrobenzol violettbraune Nadeln, l. in hochsd. Solvenzien (dunkel- oder violettrot). — *1,5-Dicyan-4,8-di-p-toluidino-2,6-dichloranthrachinon*, $C_{30}H_{18}O_2N_4Cl_2$, aus Nitrobenzol dunkelbraune, im durchfallenden Licht violette, grünmetall. glänzende Nadeln. Lsgg. rot. — *4,8-Dianilinoanthrachinon-1,5-dicarbon säurechlorid*, $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2$. Aus der Säure (l. c.) mit PCl_5 in sd. Bzl. Blaurote, kupferglänzende Blätter, F. $280-290^\circ$, ll. in Eg., beim Erhitzen Rückbildg. der Säure. — *Dimeres Säureanilid* $C_{56}H_{32}O_{10}N_4$ (nachst.). Voriges 2 Stdn. mit Nitrobenzol gekocht, Teil desselben abdest., sd. Eg.

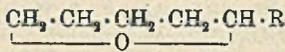


zugegeben. Blaurote, schwach metall. glänzende Blätter, F. $330-335^\circ$, ll. in Pyridin. Wird durch alkoh. KOH zur *4,8-Dianilinoanthrachinon-1,5-dicarbon säure* hydrolysiert. — *1,5-Dicarboxy-hetero-coerbiamidiniumdichlorid* (VI), $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2$. *4,8-Dianilinoanthrachinon-1,5-dicarbon säure* mit 10 Teilen $AlCl_3$ 6 Stdn. auf 145° erhitzt, mit Eis u. HCl zers., Prod. so oft mit verd. HCl ausgekocht, als das Filtrat noch grün war, diese Filtrate verdampft, Rückstand mit etwas k. W. verrührt, ungel. Teil in sd. HCl (1 Vol. konz.: 1 Vol. W.) gel., Filtrat stark eingeengt. Violettblaue, grünmetall. glänzende Blätter oder Nadeln. Lsg. in NaOH grün, beim Erwärmen blau. — *Freie Base* (VI mit OH statt Cl), $C_{28}H_{18}O_6N_2$. Voriges in verd. NH_4OH gel., filtriert, NH_3 weggekocht, mit HCl eben angesäuert. Dunkelblaugrün. Alkal. Lsgg. blau. Lsg. in konz. H_2SO_4 oder HCl grün. Gibt mit alk. $Na_2S_2O_4$ eine luftempfindliche, blaugrüne, rot fluoreszierende Küpe, aus welcher Essigsäure einen blauen Nd. fällt, wahrscheinlich *hetero-Coerbiamid-1,5-dicarbon säure* (II, X = NH). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 599 bis 610. 11/4. 1934. Dresden, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Erich Benary, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf einige Azine*. Nach MINUNNI u. CARTA SATTA (1899) reagiert *Benzalazin* mit $C_6H_5 \cdot COCl$ unter Abspaltung von Benzaldehyd u. Bldg. von Benzalbenzoylhydrazin. Vf. hat analoge Rkk. mit Chloracetylchlorid u. α,β -Dibrompropionylehlorid festgestellt. *Acetophenonazin* wird durch Chloracetylchlorid nicht angegriffen. Dagegen reagiert *Cyclohexanazin* mit demselben so heftig, daß ein Verdünnungsmittel notwendig ist. Der Rk.-Verlauf ist anders als beim Benzalazin. Unter Abspaltung des halben Azin-N entsteht eine Verb., welcher offenbar Formel I zukommt, da sie durch Alkali zu dem von PERKIN u. PLANT (C. 1924. II. 1347) synthetisierten *Octahydrocarbazol* verseift wird (zur Struktur vgl. PLANT, C. 1930. II. 1701). Analog wurde mit $CH_3 \cdot COCl$ das l. c. beschriebene Acetyl-deriv. der Base erhalten. Die Rk. wurde analog mit Bromisoburylchlorid u. p-Nitrobenzoylchlorid ausgeführt.

Versuche. *N-Benzal-N'-[chloracetyl]-hydrazin*, $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Benzalazin mit Chloracetylchlorid versetzen, erstarrtes Gemisch mit verd. Sodalsg. behandeln. Aus CH_3OH Nadeln, F. $165-166^\circ$, l. in verd. NaOH. Liefert durch Kochen mit Anilin u. A. *Benzalphenylglycylhydrazid*, aus A. Nadelchen, F. 176° . — *N-Benzal-N'-[α,β -dibrompropionyl]-hydrazin*, $C_{10}H_{10}ON_2Br_2$. Mit α,β -Dibrompropionylehlorid. Aus verd. A. Nadeln, F. 135° . — *9-[Chloracetyl]-1,2,3,6,7,8,10,13-octahydrocarbazol* (I), $C_{14}H_{18}ONCl$. Cyclohexanon-azin in konz. äth. Chloracetylchloridslg. eintragen, nach kurzem Stehen mit W. versetzen, erstarrtes Prod. mit wenig A. waschen. Aus A. derbe Nadeln, F. $90-91^\circ$. Liefert mit alkoh. KOH, dann W. *Octahydrocarbazol*, F. 102° , durch Erwärmen mit Pyridin, dann verd. H_2SO_4 das Sulfat dieser Base. — *9-Acetyloctahydrocarbazol*. Mit $CH_3 \cdot COCl$. F. 73° . — *9-[α -Bromisobutyryl]-octahydrocarbazol*, aus A. Krystalle, F. 130 bis 131° . — *9-[p-Nitrobenzoyl]-octahydrocarbazol*, aus A. gelbe Nadelchen, F. $163-165^\circ$. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 708-10. 11/4. 1934.) LINDENBAUM.

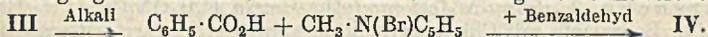
R. Paul, *Verfahren für die Darstellung der α -Alkyltetrahydropyrane*. Diese Verb. von der nebenst. allgemeinen Formel werden durch Kondensation des vor kurzem



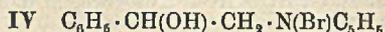
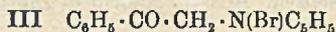
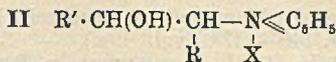
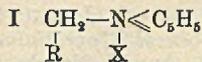
(C. 1934. I. 2285) beschriebenen 1,5-Oxido-1-brompentans (α -Bromtetrahydropyran) mit RMgX -Verbb. glatt erhalten. Wegen der Unbeständigkeit dieses Bromids ist wie folgt zu verfahren: 1. Man stellt es kurz vor Gebrauch durch Einleiten der berechneten Menge absol. trockenen HBr -Gases in Dihydropyran bei 0° dar u. verd. das Rohprod. ohne Dest. mit absol. Ä.; 2. man verwendet das RMgX mit 50% Überschuß; 3. man läßt die Rk. langsam u. bei -17° verlaufen. So wurden mit Ausbeuten von 75—85% (auf Dihydropyran berechnet) dargestellt: *1,5-Oxidoheptan* ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, Kp._{770} 128—129°, D._{20}^{15} 0,865, $\text{n}_D^{15} = 1,428$ 85, $\text{M}_D = 33,96$ (ber. 33,97). — *1,5-Oxidoctan* ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, pfefferminzartig riechend, Kp._{760} 152—153°, D._{15}^{15} 0,860, $\text{n}_D^{15} = 1,432$ 56, $\text{M}_D = 38,64$ (ber. 38,58). — *1,5-Oxido-5-phenylpentan* ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp._{11} 113°, D._{20}^{15} 1,020, $\text{n}_D^{15} = 1,531$ 91, $\text{M}_D = 49,20$ (ber. 48,84). — Durch Einw. von HBr auf diese Verbb. wurden glatt erhalten: *1,5-Dibromheptan*, $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Im Rohr bei 150° . Kp._{11} 113—115°, D._{15}^{15} 1,537, $\text{n}_D^{15} = 1,504$ 11, $\text{M}_D = 49,71$ (ber. 50,05). — *1,5-Dibromoctan*, $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Darst. bei Siedetemp. Kp._{11} 127—128°, D._{15}^{16} 1,448, $\text{n}_D^{16} = 1,496$ 77, $\text{M}_D = 54,94$ (ber. 54,67). — Phenyltetrahydropyran reagiert schon bei Raumtemp. mit HBr ; bei 90 — 100° ist die Rk. vollständig. Das Phenyldibrompentan konnte nicht dest. werden, denn es zers. sich beim Erhitzen u. liefert *1-Phenyl-5-brompenten-(1)*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{Br}$, Kp._{11} 149—151°. — Durch Anwendung obiger Technik auf das 1. c. beschriebene 1,5-Oxido-1,2-dibrompentan wurden, allerdings mit geringeren Ausbeuten, erhalten: *1,5-Oxido-4-bromheptan*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$, Kp._{12} 71—72°, D._{15}^{16} 1,314, $\text{n}_D^{16} = 1,483$ 54, $\text{M}_D = 41,99$ (ber. 41,73). — *1,5-Oxido-4-brom-5-phenylpentan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OBr}$, Kp._{15} 160—162°, seidige Büschel, F. 38°. — Diese Verbb. sind nach ihrer Darst.-Weise wahrscheinlich cis-Formen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1246—48. 26/3. 1934.)

LINDENBAUM.

Fritz Kröhnke, *Synthese von Pyridiniumäthanolen durch eine neuartige Aldehydkondensation*. I. (Experimentell teilweise mitbearbeitet von **Kurt Fasold**.) Vf. hat gefunden, daß in Pyridiniumsalzen vom Typus I ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl; $\text{X} =$ einwertiger Säurerest) die CH_3 - oder CH_2 -Gruppe sehr reaktionsfähig ist, indem sie sich mit den verschiedensten Aldehyden aldolartig zu den substituierten Äthanolen II kondensiert. Vor einiger Zeit (C. 1933. I. 3196) war bei dem Vers., *Phenacylpyridiniumbromid* (III) in alkal.-alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd zu kondensieren, aus dem Phenacylrest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ abgespalten, außerdem eine Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONBr}$ isoliert u. dieser die Konst. IV eines *1-Phenyl-2-[pyridiniumbromid]-äthanols-(1)* zugeschrieben worden. Die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})$ in IV entstammt nicht dem Phenacylrest von III, sondern dem Benzaldehyd, denn erstens lieferte III mit *m*-Nitrobenzaldehyd das *m*-Nitroderiv. von IV, u. zweitens konnte IV auch direkt aus *N*-Methylpyridiniumbromid u. Benzaldehyd erhalten werden. Vf. hat jetzt auf mehreren Wegen die Richtigkeit der Formel IV bewiesen: 1. Glatte Oxydation des IV entsprechenden *Perchlorats* (l. c.) mit ad. $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. zum *N-Phenacylpyridiniumperchlorat* (F. 189—190°, l. c.); 2. Darst. eines *Acetylderiv.* von IV; 3. Bldg. von IV in geringer Menge durch katalyt. Red. von III; 4. Darst. von IV aus *Styrolbromhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, u. Pyridin. Die Bldg. von IV bei dem eingangs erwähnten Vers. ist demnach wie folgt zu formulieren:



Diese neuartige Rk. konnte auf zahlreiche aromat. Aldehyde, ferner auf Hydrozimaldehyd, Phenylacetaldehyd, Chloral, Önanthol u. Furfurol ausgedehnt werden. Bemerkenswert ist der Fall des Phenylacetaldehyds, von dem sich 2 Moll. mit 1 Mol. Methylpyridiniumsalz verbinden. Die Rk. ist auch nicht auf Methylpyridiniumsalze beschränkt, sondern gelingt auch mit *N*-Äthyl-, *N*-Benzyl- u. *N*-[β -Phenyläthyl]-pyridiniumsalzen. In diesen Fällen werden 2 asymm. C-Atome gebildet, so daß 2 diastereomere Racemate zu erwarten sind; diese konnten bei der *N*-Äthylverb. auch isoliert werden. — Die Verbb. vom Typus IV sind Salze sehr starker Basen; sie können z. B. aus 13-n. NH_3 umkristallisiert werden. — Die neue Synthese ist präparativ recht brauchbar, da die Ausbeuten an *Pyridiniumäthanolen* im allgemeinen ziemlich gut sind. Quantitativer Umsatz kann schon deshalb nicht eintreten, weil die Verbb. mehr oder weniger zur rückläufigen Spaltung neigen. Keine Rkk. wurden bisher erzielt einerseits mit *p*-[Dimethylamino]-benzaldehyd u. aromat. Oxyaldehyden, andererseits mit Triäthylphenacylammoniumbromid, *N*-Methylpiperidinhydrobromid, Methylen- u. Äthylenbispyridiniumbromid.



Versuche. 1-Phenyl-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I) (IV), $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ONBr}$. 1. Wie I. c. 2. In geringer Menge durch Hydrierung von III in W. mit PtO_2 ; Hauptprod. war ω -Piperidinoacetophenon (Perchlorat, F. 182—183°; Hydrobromid, F. 223—225°). 3. Durch 1-std. Erhitzen von Styrolbromhydrin (Darst. nach READ u. REID, C. 1928. II. 1555, verbessert) u. Pyridin im Bad von 100—105° u. Zusetzen von A. Aus W. (Kohle), F. 231,5°. Beim Erhitzen mit 2-n. Lauge Geruch nach Benzaldehyd, dann Verharzung. Durch Verreiben mit Ag_2O in W. gelbliche, stark alkal. reagierende Lsg. der freien Base, welche mit NaNO_3 , NaNO_2 , KJ , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4 -Rhodanid, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (+ etwas konz. HCl) krystallisierte Ndd. gibt. — Perchlorat des Acetylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$. IV in Eg.-Suspension bei 76° mit $\text{CH}_3\text{-COBr}$ versetzt, HBr u. $\text{CH}_3\text{-COBr}$ weggekocht, im Vakuum verdampft, mit A., etwas W. u. 2-n. HClO_4 aufgenommen. Aus W. Prismen, F. (im Vakuum) 142—145°. — 1-Phenyl-2-piperidinoäthanol-(I)-hydrobromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONBr}$. Durch Hydrieren von IV in W. mit PtO_2 bis zur Aufnahme von 3,3 H_2 . Aus A. Krystalle, F. 167—168°. Mit verd. NaOH die freie Base, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$, aus Aceton + W. Nadeln, F. 68,5—69,5°, unl. in h. W. Perchlorat, Tafeln, F. 133—134°. Pikrat, Prismen, F. 137,5°. — Acetylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NBr}$. In Bzl. mit $\text{CH}_3\text{-COBr}$ kurz erhitzt, mit Ä. gefällt. Aus absol. A. Blättchen, F. 207—208°. Perchlorat, derbe Prismen. — 1-Cyclohexyl-2-piperidinoäthanol-(I)-hydrobromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONBr}$. Durch Hydrieren von IV in W. mit PtO_2 u. Gummi arabicum bis zur beendeten H-Aufnahme, schließl. bei ca. 50°. Aus absol. A. Prismen, F. 230—232°. Hydrochlorid, aus Aceton Nadeln, F. 240—241° (Zers.). Acetylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{NBr}$, aus A. Prismen, F. 218—219°. — 1-Phenyl-2-[chinoliniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Styrolbromhydrin u. Chinolin 2 Stdn. im Bad von 130° erhitzt, mit W. u. Ä. behandelt. Aus W. (Kohle) gelbliche Tafeln mit 1 H_2O , F. 112—113,5°, wasserfrei F. 185°. Perchlorat, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NCl}$, aus W. große Blätter, F. 202°. — 1-Phenyl-2-[isochinoliniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Analog bei 120°. Aus W. Tafeln mit ca. 1 H_2O , F. 110—112°, wasserfrei F. 170—172°. Perchlorat, Nadeln.

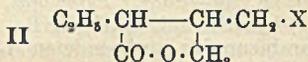
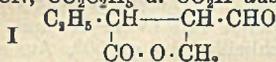
Darst. der folgenden, IV analogen Verb. meist aus 1 g III, 1 g oder 1 ccm Aldehyd, 1 ccm W., 10 ccm A. u. 0,36 ccm 10-n. NaOH durch längeres Stehen (1—6 Tage); dann mit HBr angesäuert, mit W. verd., ausgeäthert, wss. Lsg. mit Kohle erwärmt u. im Vakuum eingengt. — 1-[o- u. p-Nitrophenyl]-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$. Mit den Nitrobenzaldehyden. Aus W. oder absol. A. Prismen, F. 222,5° u. 270—272° (Zers.). — 1-[o- u. m-Chlorphenyl]-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ONClBr}$, aus W. Blättchen, F. 275° (Zers.); aus W. Prismen, F. 213—214°. Perchlorat der m-Verb., aus W. Blättchen, F. 167°. — 1-p-Tolyl-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Mit p-Tolylaldehyd. Aus A. Prismen, F. 212,5°. — 1-[p-Iso-propylphenyl]-2-[pyridiniumperchlorat]-äthanol-(I), $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl}$. Mit Cuminol. Aus W. Prismen, F. 115—117°. — 1-[p- u. m-Methoxyphenyl]-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr}$. Mit Anisaldehyd u. m-Methoxybenzaldehyd. Aus A. Prismen, F. 180—181°; Tafelchen, F. 165—166°. — 1-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr}$. Mit Veratrumaldehyd. Aus absol. A. Blättchen, F. 180°. — 1-[3',4'-Methylendioxyphenyl]-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$. Mit Piperonal. Aus W. Prismen oder Blättchen, Zers. 147°, unl. in h. A. — 1-[β-Phenyl-äthyl]-2-[pyridiniumperchlorat]-äthanol-(I), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NCl}$. Mit Hydrozimaldehyd. Aus W. Prismen, F. 145°. — Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NBr}$. Mit Phenylacetaldehyd. Aus W. Blättchen, F. 206—207°. — 1-[Trichloromethyl]-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_8\text{H}_5\text{ONCl}_3\text{Br}$. Mit Chloralhydrat. Aus absol. A. Nadeln, Zers. 220—222°. — 1-n-Hexyl-2-[pyridiniumpikrat]-äthanol-(I), $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4$. Mit Önanthol. Aus A.-W. Nadeln, F. 111—113°. — 1-α-Furyl-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$. Mit Furfurol. Aus W. Prismen, F. 215,5°. Perchlorat, rhomb. Blättchen. — Isomere 1-Phenyl-2-methyl-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ONBr}$. Aus N-Äthylpyridiniumbromid u. Benzaldehyd wie üblich. 1. Aus A. Tafeln, F. 199—200°; Perchlorat, aus W. Nadeln, F. 181—182°. 2. Aus A. Krystalle, F. 186°; Perchlorat, aus W. Blättchen, F. 180—181°. — N-Benzylpyridiniumbromid. Aus Pyridin u. Benzylbromid in trockenem Bzl. (2 Tage). F. 89,5—91°, sehr hygroskop. — 1,2-Diphenyl-2-[pyridiniumbromid]-äthanol-(I), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONBr}$. Aus vorigem u. Benzaldehyd. Aus W. (Benzaldehydgeruch!) Rhomboeder, bei 180° sinternd, F. 234—235°. — N-[β-Phenyläthyl]-pyridiniumbromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NBr}$.

Durch Erhitzen der Komponenten über freier Flamme. Aus A. + Ä. Blättchen, F. 126°. *Perchlorat*, F. 140—142° (vgl. l. c.). — *1-Phenyl-2-benzyl-2-[pyridiniumperchlorat]-äthanol-(I)*, $C_{20}H_{20}O_5NCl$. Aus vorigem u. Benzaldehyd. Aus W. Nadeln u. Blättchen, F. 158—160°.

Anhang. III wird durch Zn in sd. Eg. in Acetophenon u. Pyridin gespalten. — *Triäthylphenacylammoniumbromid*. Aus *w*-Bromacetophenon u. $(C_2H_5)_3N$ in Ä. Aus Aceton Prismen, F. 150—151°. *Perchlorat*, Prismen, F. 116—117°. — *N-Methylpiperidinhydrobromid*. Durch Hydrieren von N-Methylpyridiniumbromid in W. mit PtO_2 . Aus Aceton Nadeln, F. 182—184°, sehr hygroskop. *Pikrat*, aus W. Nadeln, bei 145—150° fl., erst bei 180° klar. — *Äthylendispyridiniumbromid*, aus Eg. Blätter, F. 295° (Zers.). *Perchlorat*, Blätter, swl. in W. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 656—67. 11/4. 1934. Berlin, Univ.).

LINDENBAUM.

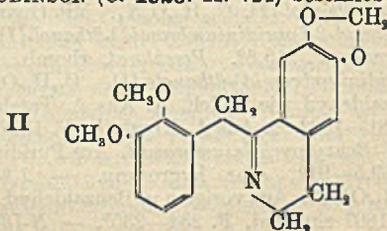
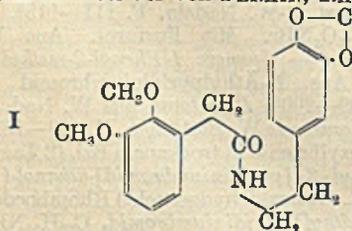
N. A. Preobraschenski, A. M. Poljakowa und W. A. Preobraschenski, *Synthese der Homopilopsäuren*. Für diese Synthese haben Vff. verschiedene Verff. erprobt (Schemata im Original), welche jedoch bisher nur teilweise durchgeführt werden konnten. Das in vorliegender Mitt. beschriebene, erfolgreiche Verf. bietet den Vorteil, daß nach ihm alle rac. u. opt.-akt. *Homopilopsäuren* synthetisiert werden können. Denn als Ausgangsmaterial dient die *Pilopsäure*, deren sämtliche Formen von Tschitschibabin u. Preobraschenski (C. 1930. I. 1793) dargestellt worden sind. *rac. Isopilopsäure* wurde in ihr Chlorid übergeführt, dieses nach Rosenmund zum Aldehyd I u. dieses weiter zum Alkohol II ($X = OH$) reduziert. Sodann wurde das OH nacheinander gegen Br, J, CN, $CO_2C_2H_5$ u. CO_2H ausgetauscht.



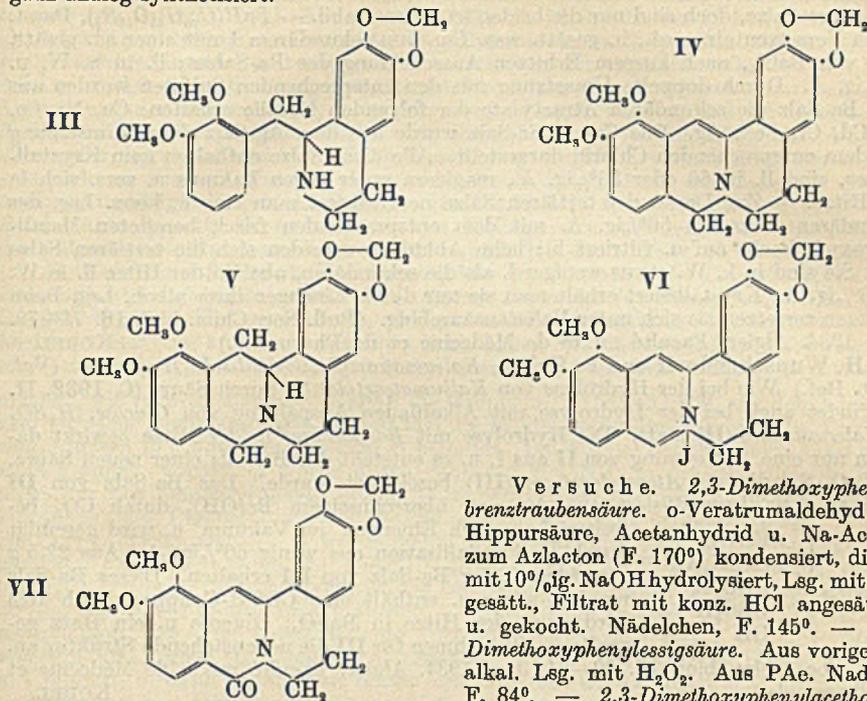
Versuche. *rac. Isopilopsäurechlorid*. Säure mit $SOCl_2$ 6 Stdn. auf 60°, 2 Stdn. auf 80—90° erwärmt, $SOCl_2$ im Vakuum unter wiederholtem Zusatz von trockenem Bzl. abdest. $Kp_{0,05}$ 90,2°, bewegliche Fl., empfindlich gegen Feuchtigkeit. — *rac. Isopilopaldehyd (I)*, $C_7H_{10}O_3$. Durch Einleiten von sorgfältig gereinigtem u. getrocknetem H in die sd. Xylollsg. des vorigen in Ggw. von Pd-Katalysator bis zur beendeten HCl-Entw., Abkühlen im H-Strom u. Dest. des Filtrats. $Kp_{0,05}$ 90°, farbloses, schwach riechendes Öl mit Aldehydeigg. — *rac. Isopilopalkohol (II, X = OH)*, $C_7H_{12}O_3$. Aus I (rein oder auch roh) in feuchtem Ä. mit amalgamiertem Al. $Kp_{0,07}$ 116—117°, farb- u. geruchlos. — *rac. Isopilopylbromid (II, X = Br)*, $C_7H_{11}O_2Br$. Vorigen, PBr_3 u. etwas Chlf. 9 Stdn. auf 70—80° erwärmt, Chlf. abdest., Eisw. zugegeben, untere Schicht gewaschen usw., $Kp_{0,08}$ 91°, schwere, farblose Fl. — *Jodid*. Voriges mit NaJ in Aceton über Nacht stehen gelassen, Filtrat eingeengt, in W. gegossen, Öl mit Hg entfärbt. $Kp_{0,13}$ 94°, schwer, kaum gelblich. — *rac. Homoisopilopsäurenitril (II, X = CN)*, $C_8H_{11}O_2N$. Voriges in absol. Ä. mit KCN 10 Stdn. erhitzt, Filtrat dest. $Kp_{0,3}$ 112—118°. — *rac. Homoisopilopsäureäthylester (II, X = $CO_2C_2H_5$)*, $C_{10}H_{16}O_4$. Voriges mit Gemisch von absol. Ä. u. konz. H_2SO_4 2 Stdn. auf sd. W.-Bad erhitzt, in Eisw. gegossen, ausgeäthert usw. $Kp_{0,05}$ 98°, bewegliches Öl. — *rac. Homoisopilopsäure (II, X = CO_2H)*, $C_8H_{12}O_4$. Vorigen mit 15% ig. HCl 9 Stdn. erhitzt, W. u. HCl im Vakuum abdest., Rückstand mit Dicarbonatlg. neutralisiert, mit Ä. gewaschen, mit HCl kongosauer gemacht, ausgeäthert usw. $Kp_{0,1}$ 155°, erstarrend, aus Ä. schneeweiße Krystalle, F. 74,2°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 710—14. 11/4. 1934. Moskau, Akad. d. Wiss.)

LINDENBAUM.

Satyendra Nath Chakravarti und M. Swaminathan, *Synthese des 2,3-Methylenedioxy-11,12-dimethoxytetrahydroprotoberberins, eines Isomeren des Tetrahydroberberins, und des 2,3,11,12-Tetramethoxytetrahydroprotoberberins, eines Isomeren des Tetrahydropalmatins*. (Vgl. C. 1933. I. 2254.) Die erstgenannte Base (V) wäre zu erwarten, wenn man bei der von Perkin, Ray u. Robinson (C. 1925. II. 724) beschriebenen



Berberinsynthese von der Pseudoopiensäure statt von der Opiansäure ausgehen würde. Da aber Pseudoopiensäure schwer zugänglich ist, haben Vff., ausgehend von der 2,3-Dimethoxyphenylelessigsäure u. vom Homopiperonylamin, V in der gewohnten Weise über die Stufen I—IV synthetisiert, wobei II u. IV jedoch nicht isoliert wurden. Von V aus wurden VI u. VII dargestellt. Das Isomere des Tetrahydropalmatins wurde ganz analog synthetisiert.



Versuche. 2,3-Dimethoxyphenylbrenztraubensäure. o-Veratrumaldehyd mit Hippursäure, Acetanhydrid u. Na-Acetat zum Azlacton (F. 170°) kondensiert, dieses mit 10%ig. NaOH hydrolysiert, Lsg. mit SO₂ gesätt., Filtrat mit konz. HCl angesäuert u. gekocht. Nadelchen, F. 145°. — 2,3-Dimethoxyphenylelessigsäure. Aus voriger in alkal. Lsg. mit H₂O₂. Aus PAc. Nadeln, F. 84°. — 2,3-Dimethoxyphenylacetomopiperonylamid (I), C₁₉H₂₁O₅N. Aus voriger u. Homopiperonylamin (180°, 2 Stdn.). Aus Bzl. Nadeln, F. 108°. — 6,7-Methylenedioxy-1-[2',3'-dimethoxybenzyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III). I mit POCl₃ 2 Stdn. auf Dampfbad erhitzt, nach Stehen mit W. zers., alkalisiert u. sofort mit Bzl. ausgeschüttelt, diesen Extrakt mit verd. H₂SO₄ ausgezogen, saure Lsg. (II enthaltend) mit Zn-Staub bis zur Entfärbung erwärmt, Base mit NH₄OH u. Bzl. isoliert. Hydrochlorid, C₁₉H₂₂O₄NCl, aus verd. HCl Nadelbüschel, F. 160°. — 2,3-Methylenedioxy-11,12-dimethoxytetrahydroprotoberberin (V), C₂₀H₂₁O₄N. III mit wasserfreier H·CO₂H 2 Stdn. auf 200° erhitzt, in Toluol gel., 1½ Stde. mit POCl₃ gekocht, nach Stehen mit PAc. verd., klare Lsg. mit verd. HCl extrahiert (Kohle), saure Lsg. (IV enthaltend) mit Zn-Staub erhitzt, Base mit NH₄OH u. Chlf. isoliert. Aus CH₃OH Nadeln, F. 127°. — 2,3-Methylenedioxy-11,12-dimethoxyprotoberberiniumjodid (VI). V in A. mit wasserfreiem Na-Acetat gekocht u. 2%ig. alkoh. J-Lsg. zugefügt, Krystalle in sd. W. mit SO₂ behandelt. Gelbe Nadeln, F. 252°. — Chlorid. Durch Erhitzen des vorigen in W. mit AgCl u. Fällen des Filtrats mit konz. HCl. Gelbe Nadeln, F. 220°. — 2,3-Methylenedioxy-11,12-dimethoxyoxyprotoberberin (VII), C₂₀H₁₇O₅N. Voriges mit wss. KOH 3 Stdn. auf Dampfbad erhitzt, Prod. öfters mit sd. verd. HCl ausgezogen. Rückstand lieferte aus 50%ig. Essigsäure hellgelbe Nadeln, F. 230—231°. Aus den HCl-Auszügen mit Alkali Nd. von IV. — 2,3-Dimethoxyphenylacetomoveratrylamid, C₂₀H₂₅O₅N. Analog I mit Homoveratrylamin. Aus Bzl. Nadeln, F. 131°. — 6,7-Dimethoxy-1-[2',3'-dimethoxybenzyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin. Analog III. Öl. Hydrochlorid, C₂₀H₂₆O₄NCl, aus verd. HCl Nadelchen, F. 204°. — 2,3,11,12-Tetramethoxytetrahydroprotoberberin, C₂₁H₂₅O₄N. 1. Voriges mit CH₂O u. NaHCO₃ in CH₃OH kondensiert, W. u. NaCl zugegeben, klebriges Prod. in h. konz. HCl gel., mit NH₄OH gefällt. 2. Besser analog V. Aus CH₃OH Prismen, F. 163°. (J. Indian chem. Soc. 11. 107—13. Febr. 1934. Annamalaiagar, Univ.) LINDENBAUM.

H. Wunschendorff und P. Valier, Atractylsäure und ihre Salze. (Vgl. C. 1932. II. 70.) Aus *Kaliumatractylat* (I) wurde durch Fällung mit Bleisubacetat das *Pb-Salz* dargestellt, dieses mit H_2S zers. u. die wss. Lsg. der freien Säure im Vakuum über $CaCl_2$ zum Sirup eingengt. Beim Abkühlen mit Kältemischung im Vakuum krystallisiert die *Atractylsäure* (II), bei Zimmertemp. lösen sich die Krystalle aber wieder auf, u. an der Luft zers. sich II unter Bldg. von *Valeriansäure*. — II bildet primäre, sekundäre u. tertiäre Salze, doch sind nur die beiden letzteren stabil. — $BaH(C_{30}H_{49}O_{18}S_2)$, Darst. durch Versetzen einer sd., h. gesätt. wss. Lsg. von sekundärem I mit einer sd. gesätt. Lsg. von $BaCl_2$, nach kurzem Erhitzen Ausscheidung des Ba-Salzes; II. in h. W. u. 56⁰/₁₀ig. A. Durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Sulfaten wurden aus dem Ba-Salz die sekundären Atractylate der folgenden Metalle erhalten: Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Cr, Fe'', Ag. Das Ca- u. Sr-Salz wurde aus dem Ag-Salz durch Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorid dargestellt. Alle diese Salze enthalten kein Krystallwasser, sind II. in 60 oder 56⁰/₁₀ig. A., reagieren sauer gegen Lakmus u. zers. sich in der Hitze. — Zur Darst. der tertiären Salze neutralisiert man eine h. konz. Lsg. des sekundären Salzes in 56⁰/₁₀ig. A. mit dem entsprechenden frisch bereiteten Metallhydroxyd, kocht auf u. filtriert h.; beim Abkühlen scheiden sich die tertiären Salze aus. Sie sind in k. W. etwas weniger l. als die sekundären, aber in der Hitze II. in W. u. 56⁰/₁₀ig. A. Krystallisiert erhält man sie nur durch Einengen ihrer alkoh. Lsg. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Valeriansäurebldg. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 74—79. Jan. 1934. Algier, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie.)

KOBEL.

H. Wunschendorff und P. Valier, Kaliumatractylat: Alkalische Hydrolyse. (Vgl. vorst. Ref.) Wie bei der Hydrolyse von *Kaliumatractylat* (I) durch Säure (C. 1932. II. 70) findet auch bei der Hydrolyse mit Alkalilauge Abspaltung von *Glucose*, H_2SO_4 u. *Valeriansäure* (II) statt. Die Hydrolyse mit *Barylwasser* in der Hitze bewirkt dagegen nur eine Abtrennung von II aus I, u. es entsteht das Ba-Salz einer neuen Säure, $C_{25}H_{44}O_{17}S_2$, die als *Atractylensäure* (III) bezeichnet wurde. Das Ba-Salz von III $C_{25}H_{42}O_{17}S_2Ba$ krystallisiert aus der von überschüssigem $Ba(OH)_2$ durch CO_2 befreiten Lsg. nach Einengen im Vakuum u. wird gereinigt durch Umkrystallisation aus wenig 60⁰/₁₀ig. A. Aus 22,5 g I wurden 18,7 g Ba-Salz von III erhalten. Dieses Ba-Salz reagiert sauer u. enthält eine COOH-Gruppe; durch HCl wird es in der Hitze in $BaSO_4$, *Glucose* u. ein Harz gespalten. Vff. nehmen für III die nebenstehende Struktur an.

(Bull. Soc. Chim. biol. 16. 80—84. Jan. 1934. Algier, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie.)

KOBEL.

C. O. Miller und R. G. Roberts, Untersuchungen über Proteine in flüssigem Ammoniak. II. Reaktion von Natrium in flüssigem Ammoniak mit Aminosäuren und verwandten Verbindungen. (1. vgl. C. 1931. II. 3006.) Mittels einer speziellen Apparatur verfolgen Vff. quantitativ die Entw. von H bei der Rk. zwischen Na u. verschiedenen Aminosäuren. Unter den angewandten Bedingungen sind 2 Rk.-Weisen möglich: Salzbdg. unter Wasserstoffentw. oder Red. (vgl. 1. Mitt.). *Glycylglycin* u. *Glycyl-d,l-alanin* reagieren als einbas. Säuren, die Peptidbindung ist hier kaum sauer. Dagegen reagieren *N-Methylacetamid* u. *Acetanilid* mit Na, ersteres unter H-Entw., letzteres unter Red. *Diketopiperazin* reagiert mit 4 Atomen Na, wobei H aber nicht quantitativ entwickelt wird, es wird dabei wahrscheinlich reduziert (vgl. 1. Mitt.). Die Phenolgruppe des *Tyrosins* ist in fl. NH_3 nur schwach sauer, das Reaktionsprod. verwandelt sich an der Luft in eine schwarzbraune melaninähnliche M., ein Teil des *Tyrosins* scheint reduziert zu sein. *Glykolsäure* setzt etwas weniger als die für eine zweibas. Säure berechnete Menge H in Freiheit. *Cystin* wird zum Na-Salz des *Cysteins* reduziert (vgl. Du Vigneaud, Audrieth u. Loring, C. 1931. I. 255) wobei $\frac{3}{4}$ Moll. H entwickelt werden. *Leucin* entwickelt bei Behandlung mit überschüssigem Na mehr H als sich für eine einbas. Säure berechnet. Läßt man Na auf Gemische von Aminosäuren, Dipeptiden u. Diketopiperazin einwirken, so bleibt die H-Entw. hinter der erwarteten zurück. (J. Amer. chem. Soc. 56. 935—37. 5/4. 1934. Chicago, Illin. Northwestern Univ. Medical School.)

SCHÖN.

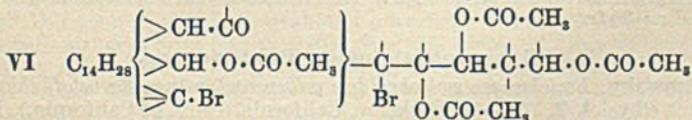
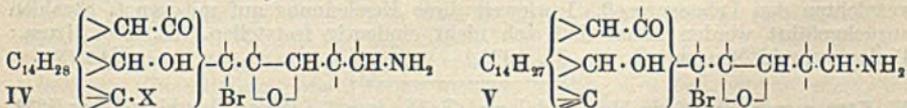
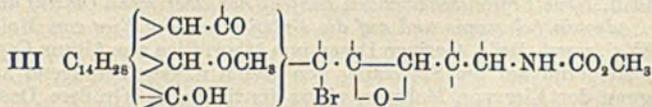
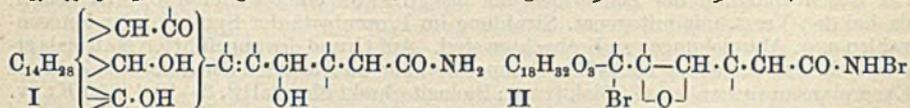
Sanford M. Rosenthal, Die Einwirkung von Arsenik auf die festgelegten Sulfhydrylgruppen von Proteinen. Vff. führt auf biolog. u. chem. Wege den Nachweis, daß zwischen 3- bzw. 5-wertigen As-Verbb. u. nativem Eiweiß keine Rk. stattfindet, wenn dieses nur besetzte SH-Gruppen enthält; werden diese jedoch in Freiheit gesetzt (z. B. durch Koagulation), so bilden die freien Gruppen mit den As-Oxyden recht feste Verbb.

(Publ. Health Rep. 47. 241—56. U. S. Publ. Health Service, Nat. Inst. of Health.)

J. R. Katz und A. de Rooy, *Über das Röntgenspektrum des Fibrins*. Im wesentlichen bereits C. 1933. II. 1880 ref. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 742—46. 1933. Amsterdam, Univ.)

W. T. Astbury und W. R. Atkin, *Röntgenographische Deutung der Molekularstruktur von Gelatine*. (Vgl. ASTBURY, C. 1933. I. 2016.) In der früheren Mitt. war gezeigt worden, daß die durchschnittlichen Dimensionen im Zusammenhang mit einem Aminosäurerest in einer gestreckten Proteinkette von der ungefähren Größe 3,5, 4,5 u. 9,5 Å sind (Länge in Richtung der Hauptkette, Dicke der Hauptkette, bzw. seitliche Ausdehnung der Seitenketten), u. es war vorgeschlagen worden, daß bei *Gelatine u. Kollagen* die starke meridiane Sichel mit dem Abstand 2,8 Å die Länge des Aminosäurerestes ergibt, während die Seitendimensionen ungefähr vorstehender Forderung entsprechen. Diese Auffassung wird jetzt durch Betrachtung der neuesten chem. Analysen bestätigt; die Beziehung lautet: $(2,84 \cdot 4,56 \cdot 10,0 \cdot 1,346) / (96 \cdot 1,65) = 1 \cdot 1 = \sim 1$. Bei der Aufnahme von W. zeigen Gelatine u. Kollagen eine sehr deutliche Vergrößerung des Seitenkettenabstandes. (Nature, London 132. 348. 1933. Univ. of Leeds.) KRÜ.

H. Kondo und S. Ikawa, *Untersuchung über die Bestandteile des „Senso“*. III. *Über Desacetylpsudobufotalinsäureamid und dessen Hofmannsche Umlagerung*. (II. vgl. C. 1933. II. 723.) Um zu ermitteln, ob die zweite Doppelbindung des *Pseudobufotalins* im Lactonring oder außerhalb desselben liegt, haben Vff. das *Desacetylpsudobufotalinsäureamid*, $(C_{23}H_{35}O_4)CO \cdot NH_2$, dem HOFMANNschen Abbau unterworfen. Es hat sich ergeben, wie vorweggenommen sei, daß die Gruppe $>C: \overset{\cdot}{C}O \cdot CO \cdot CH_3$ mit dem Lactonring in keiner Beziehung steht, u. daß sich die zweite Doppelbindung nicht im Lactonring, sondern in α, β -Stellung zu diesem befindet. Die Formel obigen Amids kann also nach I aufgel. werden. I wurde durch Einleiten von NH_3 in die methylalkoh. Lsg. nicht nur des *Desacetylpsudobufotalinsäuremethylesters*, sondern auch des *Pseudobufotalins* oder *Desacetylpsudobufotalins* erhalten u. bildet farblose Nadeln, F. 210 bis 212° (Aufschäumen). — I wurde zuerst in methylalkoh. Lsg. mit Bromlauge behandelt. Erhalten wurden ein *Nitril* $(C_{22}H_{32}O_4Br)CN$ u. die entsprechende *Säure* $(C_{22}H_{32}O_4Br)CO_2H$. Zwischenprod. ist das Bromamid II. Das Nitril konnte auch durch 30%ig. H_2SO_4 zur Säure verseift werden. — Durch Einw. von Br u. CH_3ONa auf die methylalkoh. Lsg. von I entstand ein *Urethan* $C_{26}H_{40}O_6NBr$ mit 2 OCH_3 -Gruppen, welchem Vff. Formel III zuschreiben. Offenbar hat sich HOBr an die Doppelbindung in I addiert, u. dann ist aus den beiden benachbarten OH-Gruppen H_2O abgespalten unter Bldg. eines Äthylenoxydringes. Ließ man 20%ig. alkoh. KOH auf III wirken, so wurde nur die Esterfunktion verseift, u. das Prod. enthielt noch 1 OCH_3 . Erhitzte man aber III mit HBr-Eg. im Rohr 30 Min. auf 100°, so entstand das OCH_3 -freie *Amin* $(C_{23}H_{34}O_4Br)NH_2$ (IV, X = OH). Dieses lieferte mit HNO_2 den *Alkohol* $(C_{23}H_{34}O_4Br)OH$, welcher durch längere Behandlung mit HBr-Eg. in das nicht ganz rein erhaltene *Bromid* $(C_{23}H_{33}O_3Br_2)OH$ übergeführt wurde (Umwandlung von $\geq C \cdot OH$ in $\geq C \cdot Br$). — Durch



mäßige Einw. von HBr-Eg. auf III entstand das Bromid ($C_{24}H_{35}O_3Br_2$) $NH \cdot CO_2CH_3$ (nur Umwandlung von $\geq C \cdot OH$ in $\geq C \cdot Br$). Aus diesem erhielt man durch Erhitzen mit HBr-Eg. unter Druck das in Essigester u. Ä. l. Bromid ($C_{23}H_{33}O_3Br_2$) NH_2 (IV, X = Br) u. das in Essigester l., aber in Ä. unl. ungesätt. Amin ($C_{23}H_{32}O_3Br$) NH_2 (V). Aus IV (X = Br) mit HNO_2 der Alkohol ($C_{23}H_{33}O_3Br_2$) OH u. aus diesem mit Acetanhydrid das Tetraacetat $C_{31}H_{44}O_9Br_2$ (VI), wobei auch der Oxydring aufgespalten worden ist. Aus V mit HNO_2 der Alkohol ($C_{23}H_{32}O_3Br$) OH . — Auch nach dem Ausfall der BALJETSchen Rk. (vgl. dazu JACOBS, C. 1933. II. 1035) enthalten Pseudobufotalin u. Pseudobufotoxin keinen ungesätt. Lactonring. Sie geben zwar orangefarbene Färbung, aber diese verschwindet nicht auf Zusatz von Pb-Acetatlg. (J. pharmac. Soc. Japan 54. 22—28. Febr. 1934. Tokyo, Univ. [nach dtsh. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

W. F. von Oettingen und R. E. Pickett, *Die Wirkung von Phosphat- und Bicarbonatpuffern auf die Ionisation von Calciumsalzen in physiologischen Salzlösungen.* (Vgl. SOLLMANN, v. OETTINGEN u. ISHIKAWA, C. 1929. I. 1021.) Wenn ein Tropfen Ricinusöl auf eine in einer Petrischale befindliche W.-Fläche tropft, u. wenn man etwas entfernt davon eine 0,001-mol. Lsg. von Ölsäure in 1 l einer 0,001-mol. NaOH eintropft, so kontrahiert sich der Öltropfen sofort. Ggw. von Ca-Ionen hebt dieses Phänomen auf. — Methode: 30 ccm aq. dest. bei konstanter Temp., 0,1 ccm Ricinusöl, 5 Minuten warten. Messen des Durchmessers des Öltropfens, der mit Sudan gefärbt ist. 0,15 ccm Seifenlg. auf das W., nahe dem Öltropfen, nach 5 Minuten Durchmesser bestimmen. Abweichungen von diesem Index werden im Ordinatensystem eingetragen. — Bei 25—30° war der größte Effekt, daher wurde bei 27° gearbeitet. — Zusatz steigender Mengen 0,001-mol. $CaCl_2$ -Lsg. erzeugte maximale Kontraktion des Öltropfens bei Anwendung gleicher Mengen W. u. Seifenlg. 0,001-mol. — Ggw. von Phosphat verminderte diese Ca-Wrkg., Ggw. von $NaHCO_3$ wirkte umgekehrt. — In Ringerlg. beeinflusste 0,004—0,005% $NaHCO_3$ keine, 0,03% geringe Disionisation der Ca-Salze. — 0,008—0,048% setzen die Ionisation in steigendem Maße herab. Zusatz von 0,008 bis 0,015% $NaHCO_3$ vermindert den Phosphateffekt erheblich. — Das Ergebnis entspricht dem früher am isolierten Darm erzielten. — Bei Ggw. von 0,008% $NaHCO_3$ sind nur 20% von 0,015% $NaHCO_3$ nur 10% des Ca aus der 0,048% Na_2HPO_4 enthaltenden Lsg. disionisiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 44. 435—43. Cleveland, Western Res. Univ. Pharmacol. Dept. Med. School.) F. MÜLLER.

P. F. Milovidov, *Einfluß von Wasser hoher Temperatur auf den Kern der Pflanzenzellen im Lichte der Nuclearreaktion.* (Beitrag zur physikalischen Chemie des Zellkerns.) Beschreibung der morpholog. Veränderungen des Zellkerns unter Einw. von H. W. (Protoplasma 17. 32—38. Prag, Karls-Univ. Pflanzenphys. Inst.) †KREBS.

B. P. Tokin, *Methoden zum Vergleich der Schnelligkeit der Hefensprossung, der Zellteilung und der Eierfurchung.* Es wird gezeigt, daß die Kontrollmethodik zur Ermittlung der Geschwindigkeit der Zellvermehrung nach BARON einer weiteren Untera. bedarf, da bei den Verss. mit mitogenet. Strahlung im Prozentsatz der Sprossen, der Mitosenzahlen usw. Abweichungen zu beobachten sind. Auf Grund des angeführten Materials ergibt sich, daß die einzig reelle Berechnungsmethode im Abzählen der absoluten Zahl der Exemplare zu suchen ist. (Z. Biol. [russ.: Biologitscheski Shurnal] 2. 3—19. 1933.) KLEV.

B. P. Tokin, *Neue Ergebnisse über den Einfluß der ätherischen Öle auf die Sprossung der Hefe von Nadsonia fulvescens und auf die Entwicklung der Eier von Mollusca physa fontinalis L.* (Vgl. vorst. Ref.) Geringe Dosen von äther. Ölen aus Allium Cepa (Zwiebelsohle) wirken steigernd auf die Sprossung von Hefen u. beschleunigend auf die Embryonenbewegung der Eier von Mollusca physa fontinalis L. Größere Dosen dagegen vernichten den Lebensprozeß. Inwieweit diese Erscheinung auf mitogenet. Strahlen zurückgeführt werden kann, ließ sich nicht eindeutig feststellen. (Z. Biol. [russ.: Biologitscheski Shurnal] 2. 20—32. 1933.) KLEVER.

W. Kopaczewski, *Traité de biocolloidologie.* T. IV. fasc. 3. Paris: Gauthier-Villars 1934. (194 S.) Br.: 30 fr.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. Oserkowsky, *Beziehungen zwischen dem gelben und grünen Farbstoff chlorotischer Blätter.* (Plant Physiol. 7. 711—16. Berkeley, California, Univ. of California.) LINSER.

James B. McNair, *Einige Eigenschaften von Pflanzenstoffen in ihrer Beziehung zum Klima des Standortes: ätherische Öle, Saponine, Blausäureglykoside und Kohlehydrate.* Äth. Öle finden sich in 29% der Angiospermen- u. Gymnospermenfamilien, Saponine bei 24%, Blausäureglykoside bei 13% u. Kohlehydrate (mit Ausnahme von Stärke) bei 20%. Mit Ausnahme der Kohlehydrate sind alle Substanzen mehr trop. Vork. u. es scheint, als ob Säuren, Alkohole, Ester, Saponine etc. bei trop. Vork. geringeren Mol.-Gew. wären als in gemäßigten Zonen. (Vgl. C. 1932. I. 704.) (Amer. J. Bot. 19. 168—93.) LINSER.

Gerhard Kerstan, *Zur physiologischen Bedeutung der Glucoside in Aesculus und Salix im Rahmen der übrigen Kohlehydrate.* (Vgl. C. 1934. I. 3774.) Die Glucoside stellen keine Kohlehydratreserve dar, auch nicht für den Notfall; der Schwerpunkt ihrer physiolog. Bedeutung dürfte beim Aglucon zu suchen sein. (Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 21. 677—97. 8/3. 1934. Leipzig, Univ.) TAUBÖCK.

F. Sartorius und W. Boedicker, *Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und elektiver Schwärmhemmung bei Proteusbakterien.* Die verschiedenen zur Prüfung herangezogenen Stoffe wurden dem Agarnährboden zugesetzt. Geprüft wurden ein- u. mehrwertige Phenole, Nitro- u. Halogenderivv. des Phenols, Nitro- u. Amino-derivv. des Benzols, Azobenzols, Chinon, Anthrachinon u. seine einfachen Derivv., ferner Benzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon, einige Oxime, Harnsäure, Theobromin, Indol, Pyrrol u. eine Reihe von Farbstoffen. Wie vielfach bei derartigen Unterss. zeigte sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Konst. u. der hier geprüften Wrkg., nämlich der Hemmung der Schwärmung der Proteusbazillen. Das Standardpräparat in dieser Richtung ist das Phenol, eine gleichartige oder geringfügig bessere Wrkg. wird relativ häufig angetroffen, z. B. bei Resorcin, Benzophenon, Dimethylglyoxim. Wesentlich stärker wirksam waren die Acridinfarbstoffe, am stärksten das Trypaflavin. (Zbl. Bacteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. 125. 473—81. Münster, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

W. M. Stanley, G. H. Coleman, C. M. Greer, J. Sacks und Roger Adams, *Bakteriologische Wirkung einiger synthetischer organischer Säuren gegen Mycobacterium leprae und andere säurefeste Bakterien.* XXI. (XX. vgl. C. 1932. II. 1284.) Zur Unterss. wurden folgende Verbb. herangezogen: Chaulmoograsäure u. ihre Derivv., Säuren mit Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Cyclopentenyl-, Cyclobutyl- u. Cyclopropylringen, Phenylalkyl- u. Phenyläthylalkyllessigsäuren, Cyclohexylalkylamine, Dialkyllessigsäuren, aliphat. Säuren mit einer Olefinbindung oder einer Hydroxylgruppe u. schließlich einige einzelne Verbb. (Ricinusölsäuren, Dioxy-stearinsäure, Fischlebertransäuren, Metaphen u. einige α -bromsubstituierte Säuren). Die in-vitro-Verss. ergaben, daß einer der wichtigsten Faktoren für die baktericide Wrkg. der Verbb. die Molekülgröße ist, so zeigten die Verbb. mit 15—18 Kohlenstoffatomen die größte Wirksamkeit. Das Vorhandensein eines Kohlenstoffringes ist nicht unbedingt für die baktericide Wrkg. auf Mycobacterium leprae notwendig. Am wirksamsten sind die Verbb. in der Form ihrer Na-Salze. Die bakterioiden Verbb. sind stark oberflächenakt. Von den untersuchten synthet. Verbb. wurde Äthyl-di-n-heptylacetat für erste klin. Verss. herangezogen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 121—62. Univ. of Illinois, Dep. of Chem.) MAHN.

Minoru Tagami, *Über die Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Baktericidwirkung verschiedener baktericider Farbstoffe.* Die baktericide Wrkg. von verschiedenen Farbstoffen (Fuchsin, Methylgrün, Auramin, Kristallviolett, Safranin, Cyanin, Pyoktanin, Methylenblau, Gentianaviolett, Brillantgrün, Malachitgrün, Rivanol, Trypaflavin, Mercurochrom) wird gegenüber Coli, Staphylo- u. Streptokokken geprüft in Ggw. von Phosphatpuffergemischen von 5,4—8,9. Die 3 Testkeime verhalten sich annähernd gleich in bezug auf den optimalen pH-Wert. Während im allgemeinen die meisten geprüften Farbstoffe ihr Optimum bei alkal. Rk. haben, wirken Brillantgrün, Malachitgrün u. Mercurochrom bei saurer Rk. besser. Das Cyanin wird durch Änderung der Rk. nicht beeinflußt; es ist unter allen Bedingungen unwirksam. (Tohoku J. exp. Med. 18. 482—511. Sendai, Chirurg. Klinik.) SCHNITZER.

A. Treloar Ross, *Baktericide Wirkung ultraviolett bestrahlter Vaseline-Lanolinmischung.* Eine Mischung aus 2 Teilen weicher Vaseline u. 1 Teil Lanolin wirkt nach direkter Bestrahlung (1850—4000 Å) baktericid auf Staphylokokken u. Bac. pyocyaneus. Die nach 2—4-std. Bestrahlung erworbene Wirksamkeit ist noch nach einer Woche nachweisbar. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1265—67. Univ. of Oregon.) SCHNITZ.

E. Remy, *Über die chemische Zusammensetzung virulenter, avirulenter und abgeschwächter boviner sowie humaner Tuberkelbazillen.* Chem. Unterss. an verschiedenen Tuberkelbazillenkulturen u. zwar 3 Varianten des BCG-Stammes, 2 abgeschwächten bovinen

u. abgeschwächten humanen Stämmen. Zum Vergleich diente ein virulenter boviner Tuberkelbazillenstamm. Die Keime wurden auf verschiedenen Nährböden gezüchtet; die Beschaffenheit der Nährböden beeinflusst die Ergebnisse der Unterss. besonders bei der Verwendung von Eiernährböden. Best. der Gesamtlipide nach GOTTLIEB u. RÖSE. Ferner wurden Geh. an W., Trockensubstanz, reduzierenden Substanzen sowie Mineralstoffe, Gesamt-N u. Jod- sowie Permanganatzahl bestimmt. Die bovinen Tuberkelbazillen hatten durchweg einen höheren Lipoidgeh. als die humanen, bei Züchtung auf Eiernährböden ist der Lipoidgeh. noch größer. Die Jodzahl der abgeschwächten humanen Stämme ist größer als bei den bovinen, sie besitzen mehr ungesätt. Verb. Die Permanganatzahl abgeschwächter boviner Stämme ist kleiner als diejenige der humanen. Aus einem humanen Stamm wurde ein Glucoproteid isoliert, das nach Hydrolyse entsprechend 13% Glucose reduzierte. N-Geh. 10,75% (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 75. 527—36. Freiburg, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

R. Le Guyon, *Ultrafiltration des Pyocyanins*. Pyocyanin ist leicht ultrafiltrierbar; es ist also kristalloid gel. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 108. 124—25. Straßburg, Bakter. Inst.) KREBS.

Florence M. Stone und Calvin B. Coulter, *Porphyrinverbindungen aus Bakterien*. Ausgangsmaterial: *Hefe*, *B. phosphorescens* u. *Diphtheriebazillen*. Extraktion der Pigmente mit 1-n. NaOH führt bei den beiden erstgenannten Keimen zu einem *Hämochromogen*, das dem *Cytochrom c* (KEILIN) nahesteht. Die Banden des Spektrums variierten bei *B. phosphorescens* von $m\mu$ 554—549 u. 522—519. Pyridin u. Hydrazinhydrat ändern die Stellung der Banden nicht, wohl aber KCN. Ganz ähnlich verhielten sich *Hefe* u. die alkal. Extrakte der *Diphtheriebazillen*. Völlig ident. sind aber die *Diphtheriebazillenextrakte* nicht, vielmehr zeigen sie außer Banden bei $m\mu$ 556 u. 526 noch Banden bei 606—600. Durch Essigsäure-Ä.-Extraktion kann noch α -*Hämatin* u. ein Pigment von den Eigg. des *Koproporphyrins* extrahiert werden. Ferner gelang die Isolierung von *Lycopin* aus *Diphtheriebazillen*. (J. gen. Physiol. 15. 629—39. New York, Columbia Univers.) SCHNITZER.

J. Tomcsik und H. Szongott, *Über die spezifischen Polysaccharide der Milzbrandbazillen*. Unterss. an verschiedenen bekapselten u. kapsellosen Milzbrandstämmen. Extraktion der mit A. gefällten Bakterien durch Kochen mit 1%ig. KOH. Fällung der Nucleoproteide mit Essigsäure. Aus der so gereinigten Fl. wurde nach Seitzfiltration die spezif. Substanz mit A. gefällt u. durch weitere A.- u. Acetonfällungen gereinigt. Dadurch wurde der N-Geh. herabgesetzt (0,8%) u. das *Polysaccharid* enthält nach Hydrolyse 60% Glucose. Immunolog. ist das Polysaccharid ein Hapten, das noch in hohen Verdünnungen Präzipitink. gibt. Beziehung zwischen Virulenz u. Haptenaktivität bestand nicht. Aus der Kapsel der Milzbrandbazillen kann kein Kohlehydrat, sondern nur ein mit CuSO_4 fällbares Protein isoliert werden. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 76. 214—33. Staatl. ungar. Hyg. Inst.) SCHNITZER.

R. G. Tomkins, *Wirkung flüchtiger Substanzen und Gase auf das Wachstum von Schimmelpilzen*. (Vgl. C. 1932. II. 1852.) Verss. an *Trichoderma lignorum*. Es wurde Wachstum u. Sporenkeimung in Ggw. von Aceton, Chlf., Ä., Acetaldehyd, HCN u. H_2S etc. im Vergleich zu Luft untersucht. In Grenzkonz., die die Auskeimung der Sporen u. das Wachstum nicht mehr verhindern, erhält man verschiedene Abläufe von Keimung u. Wachstum. In Ggw. von Ä., Chlf., Aceton etc. sind die wachstumshemmenden Konz. die gleichen wie die auskeimungshemmenden. Acetaldehyd, HCN u. H_2S wirken auf die Keimung in schwächeren Konz. als auf die Wachstumshemmung. Ähnlich wie Aceton wirkt SO_2 , während NH_3 zwar die Latenzperiode der Keimung erheblich verlängert, aber doch in allen denjenigen Konz. Auskeimung erlaubt, in denen auch Wachstum stattfindet. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 111. 210—26. Cambridge, Dep. of scient. a. ind. res.) SCHNITZER.

E₄. Tierchemie.

J. Cantacuzène und A. Tehekirian, *Über die Anwesenheit von Vanadium bei einigen Tunikaten*. Asche von *Ciona intestinalis* enthielt 15,4% Vanadium, von *Ascidia mentula* 4,5%, *Ascidia fumigata* 1,6%, *Ascidiella aspera* 0,8%, *Botryllus Schlosseri* 0,5%, *Stylopsis grossularia* 0,05%, *Botryllus Schlosseri* (var. *amaragdus*) 0,27%, *Polysinorata Lacazei* 0,21%, *Leptoolinum griseum* 0,14%. Bei einer Anzahl Polycliniden ließ sich kein Vanadium nachweisen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195. 846—49.) KREBS.

Arthur E. Meyer und Carl Eggert, *Eisen und Kupfer in der Leber und Leberextrakten*. Den höchsten Fe-Geh. findet man bei der Leber des Pferdes, Hundes u. Schweines (0,07—0,1 mg-% auf Trockensubstanz), den höchsten Cu-Geh. beim Ochsen. Nur ein Teil der Metalle sind mit W. extrahierbar. Die höchsten Werte bekommt man in der Fraktion, die mit 67%₀ A. gefällt ist. (J. biol. Chemistry 99. 265—70. Rockford, Ill., Chappel Foundat. f. organotherap. Res.) **OPPENHEIMER.**

R. Fabre und E. Lederer, *Beitrag zum Studium der tierischen Lipochrome*. Das von **KUHN, LEDERER u. DEUTSCH** aus Hummern u. Eiern der Seespinne dargestellte *Astacin* (I) (C. 1933. II. 3578) wurde auch aus folgenden *Crustaceen*: Languste (*Palaemon vulgaris*), Krabben (*Leander serratus*), Flußkrebse (*Potamobius astacus*), *Portunus puber*, *Cancer pagurus* u. *Nephrops* isoliert. Vff. fanden keine *Crustaceen* die I nicht enthielten u. andererseits I nicht in anderen gefärbten wirbellosen Tieren; sie schließen daraus, daß I das für *Crustaceen* spezif. Pigment ist. — Aus dem roten Fuß der Muschel *Pectunculus glycymeris* haben Vff. ein kristallisiertes Lipochrom dargestellt, das sie *Glycymerin* (II) benannt haben. Nach der Rk. mit H_2SO_4 u. seiner Löslichkeit ist II ein Carotinoid. Wie I zeigt II ein einbandiges Absorptionsspektrum, es reagiert nicht sauer. Kristallisiertes II ist braunviolett, F. 148—153°, unl. in PAe., l. in CH_3OH mit gelber Farbe, in CS_2 mit roter Farbe. II in CS_2 -Lsg. wird adsorbiert von $CaCO_3$. Aus CH_3OH -Lsg. geht II in PAe. über, wenn man etwas W. oder Na zuzügt. — Ggw. von II in geringen Mengen wurde auch festgestellt im Mantel von *Pectunculus glycymeris* u. im Fuß von *Mytilus edulis* L. — Die rote Varietät von *Actinia equina* enthält ein tiefrotes Pigment, das Vff. in kristallisierter Form isoliert u. als *Actinio-erythrin* (III) bezeichnet haben. III ist der Ester einer gefärbten Säure, die sich in saurer Lsg. schnell unter Entfärbung zersetzt. III kristallisiert in braunvioioletten Rhomboedern von F. 85°, ist ll. in PAe. mit braunroter Farbe, in CS_2 , Chlf., Bzl. u. Pyridin mit violetter Farbe, weniger l. in A. mit rotvioletter Farbe; die Lsg. in CS_2 u. PAe. gibt ein dreibandiges, in A. ein einbandiges Absorptionsspektrum. — Aus einer grünen Varietät von *Actinia equina* wurde ein rotorange Pigment extrahiert, aus einer anderen dieses rotorange-Pigment u. III. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 105—18. Jan. 1934. Paris, Hôpital Necker.) **KOBEL.**

Richard J. Block, *Die basischen Aminosäuren der Keratine. Der Gehalt von Horn und menschlichen Fingernägeln an basischen Aminosäuren. Histidin-, Lysin- u. Arginin-geh.* von Horn u. Fingernägeln wurde bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse standen in Übereinstimmung mit der Forderung, daß in Keratinen die genannten Basen im Verhältnis von etwa 1 : 4 : 12 stehen sollen. Die Aufarbeitung der Hydrolysate der genannten Eiweißkörper erfolgte in bekannter Weise durch Trennung über die Silbersalze. (J. biol. Chemistry 104. 339—41. Febr. 1934. New Haven, Yale Univ., Department of Physiol. Chem.) **HEYNS.**

Claude Rimington und A. M. Stewart, *Ein im Schweiß und Harn bestimmter Schafe vorkommendes Pigment. Seine Isolierung, Eigenschaften und Beziehung zum Bilirubin und der Gesamtstoffwechsel des Hämoglobins*. An der goldgelb gefärbten Wolle bestimmter Schafe wurde ein Farbstoff isoliert, „Lanaurin“, der ein Pyrrolkomplex zu sein scheint u. etwa in der Mitte zwischen den Gallenfarbstoffen u. Melanin einzuordnen wäre. Er wird mit dem Schweiß u. im Harn ausgeschieden. Außerdem fanden sich im Harn dem Bilirubin sehr ähnliche andere Farbstoffe. — Nach 3 Stdn. Auskochen mit 5%₀ H_2SO_4 , Auswaschen mit W. u. Lösen in NH_3 , Fällen mit H_2SO_4 gab der so gereinigte Farbstoff die „MOLISCH“-Rk. nicht mehr u. eine auf $C_{35}H_{36}N_4O_{10}$ passende Analyse bei 1,58%₀ Asche. Opt. fand sich allgem. Absorption in Violett u. Blau, kein Streifen. — Der Farbstoff ist gegenüber Reduktionsmitteln sehr widerstandsfähig. — Vff. nehmen an, daß der Farbstoff ein Abkömmling des Hämoglobins ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 110. 75—91. Leeds, The Wool Indust. Res. Ass.) **F. MÜ.**

E_g. Tierphysiologie.

Fritz Silberstein, Klara Molnar und Paul Engel, *Über das Auftreten eines Brunststoffes unter pathologischen Verhältnissen. IV. Das Auftreten und Verschwinden einer östrogenen Substanz in Bakterienkulturen*. (III. vgl. C. 1932. II. 1315.) In jungen, sich lebhaft vermehrenden Bakterienkulturen (*Staphylokokken*, *Colibakterien*) ließ sich mit der A.-Aceton-Ä.-Methode von **FELLNER** eine östrogene Substanz nachweisen. In 12 Tage alten Kolonien war dies nicht mehr der Fall. Das Auftreten des Brunststoffes ist also an die Zellvermehrung u. nicht an den Zellerfall gebunden. Im Gegen-

teil wird der von jungen Bakterien erzeugte Brunststoff beim Altern der Kulturen verbraucht oder unwirksam. (Wien. klin. Wschr. 45. 559—60.) WADEHN.

Oscar Riddle und Robert W. Bates, *Über Hormone des Hypophysenvorderlappens*. (Vgl. C. 1934. I. 3223.) Bevor ein von einem Prähypophysenextrakt ausgelöstes physiolog. Effekt als Anzeichen des Vorhandenseins eines spezif. Wirkstoffes betrachtet werden darf, ist es notwendig, zu erweisen, daß dieser Effekt weder vom Wachstumshormon, noch vom gonadotropen Hormon, noch einem Gemisch beider ausgel. werden kann. Diese Forderung ist nur für das von den Vff. beschriebene *Prolactin* erfüllt worden. — Als neue Wirkungsgeg. des Prolactins wurde aufgefunden, daß Injektionen dieses Präparates bei der männlichen Taube — beim Meerschweinchen ist der Effekt schlecht zu erzielen — eine Rückbildg. der Testes in erheblichem Umfang zur Folge haben. — Injektionen des gonadotropen Hormons aus Prähypophyse führten bei Tauben zu einer derart starken Gewichtszunahme von Ovarien u. Testes, wie sie durch Prolanzufuhr nicht zu erreichen ist. (Endocrinology 17. 689. Nov./Dez. 1933. Cold Spring Harbor., Carnegie Inst. of Washington.) WADEHN.

S. Uno, *Über den Einfluß des sogenannten Hypophysenvorderlappenhormons auf die Retikuloocytenzahl und über die Wirkung des Ovariums auf diesen Einfluß*. Nach Injektion von Prolan A + B u. von Prolan A nimmt beim n. u. ovariectomierten weiblichen Kaninchen die Zahl der Retikuloocyten u. Erythrocyten zu. (Folia endocrinol. japon. 9. 112—13. 20/3. 1934. Kyoto, Univ., I. Med. Klin. [nach dtsh. Ausz. ref.]) WAD.

A. O. Stoss und R. Reinsfeld, *Untersuchungen an einem mit Hypophysenvorderlappenhormon behandelten Zwergkalb*. Ein Zwergkalb, dessen verkümmertes Wachstum auf Insuffizienz der Nebennieren beruhte, wurde durch eine erste Prolankur im Wachstum gefördert, durch eine zweite gehemmt. Die Geschlechtsreife wurde durch die Injektionen nicht herbeigeführt. Die Hoden waren degenerativ, vielleicht als Folgen der Prolanzufuhr, verändert. (Endocrinologie 13. 324—38. März 1934. München, Univ., Tierärztl. Fakultät, Inst. f. Geburtshilfe u. Anat. Inst.) WADEHN.

L. V. Domm, *Die Reaktion der linksseitig ovariectomierten Leghornhennen auf tägliche Hebingaben*. Während es bei n. Hennen nach Injektion von Hebin (Vorderlappensexualhormon) zu einem deutlichen Kammwachstum kommt, ist dies nach Hebinjektion bei linksseitig operierten Hennen nicht der Fall. Die rechte Gonade war durch die Injektionen nur wenig beeinflusst worden. Die rudimentäre rechte Gonade trägt also zu den nach Hebin bei der n. Henne einsetzenden Maskulinisierungserscheinungen nicht wesentlich bei. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 356—57. Dez. 1933. Univ. of Chicago, WHITMAN Lab. of Exp. Zool.) WADEHN.

S. W. Britton und H. Silvette, *Die Wirkungen des Nebennierenrindeneextrakts auf den Kohlehydratstoffwechsel bei normalen Tieren*. (Vgl. C. 1932. I. 1258; C. 1933. I. 1149.) Von dem Extrakt, nach der etwas modifizierten SWINGLE-PFIFNER-Methode gewonnen, entsprach 1 ccm 40 g frischen ganzen Nebennieren. Er enthielt Adrenalin gewöhnlich 1:2 000 000; den Kontrollen wurde daher dieser Adrenalinhg. gegeben. Er wurde entsprechend dem Körpergewicht intraperitoneal verabreicht. Junge Katzen, Ratten u. Kaninchen zeigen eine Stde. nach der Injektion einen deutlichen Anstieg des Blutzuckers, des Leber- u. Muskelglykogens. 6 Stdn. später sind bei Ratten die Werte gegenüber denen der mit Adrenalin oder Salzlg. behandelten Kontrolltiere noch höher. Wurden jungen Ratten größere Mengen verd. Adrenalinlg. 1:2 000 000 intraperitoneal gegeben, so stieg der Blutzucker an u. das Muskel-, sogar auch manchmal das Leberglykogen nahm ab. Zur Wertbest. des Extraktes eignet sich die bewirkte Änderung des Leberglykogens: Wird 1 ccm Extrakt (entsprechend 40 g frischen Organs) pro 25 g Körpergewicht jungen Ratten, die 3 Stdn. gefastet hatten, intraperitoneal gegeben, so soll der Leberglykogengeh. innerhalb 2 Stdn. um 1% steigen. (Amer. J. Physiol. 100. 693—700. Univ. of Virginia, Med. School, Physiol. Lab.) REUTER.

Edgard Zanat, *Untersuchungen über den Einfluß des Adrenalins auf den Gehalt des Blutes an reduziertem Glutathion*. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. 8. 345—47. Brüssel, Univ., Labor. de Pharmacodyn. et de Thérap.) WADEHN.

Heinz Terheggen, *Erfahrungen mit „Elityran“*. Elityran (I. G. FARBEN), ein Schilddrüsenpräparat, erwies sich als brauchbar bei der Behandlung schwieriger Knochenbrüche u. Thrombosen. Das Präparat ist im Handel in Form von Tabletten. (Therap. d. Gegenwart 73. 564. Köln, Krankenh. d. Augustinerinnen.) FRANK.

Masao Ikeda, *Über den Einfluß des Epithelkörperchenhormons auf den Golgischen Apparat der Nervenzellen sowie über die Beziehung zwischen der Schilddrüse und den Epithelkörperchen mit besonderer Berücksichtigung des Golgischen Apparates der Nerven-*

zellen. Nach Thyreoidektomie entwickelt sich der GOLGISCHE App. immer mehr, indem sich seine Elemente miteinander verbinden u. anfangs einen unvollkommenen, später einen vollständigen Kreis um den Kern herum bilden. Nach Parathyreoidektomie tritt eine Rückbildg. des GOLGI-App. ein. Das Parathyreoidhormon dürfte also die Entw. des GOLGI-App. begünstigen, das Schilddrüsenhormon die Entw. hemmen. (Arb. med. Fak. Okayama 4. 154—62. Febr. 1934. Okayama, Med. Fak., Anatom. Inst.) WADEHN.

J. Ledrut und G. Alechinsky, *Über die Nichtspezifität der Sekrete von Raia clavata und vom Schwein*. Aus dem Darm von Raia clavata gewonnenes Sekretin wirkt auf Exemplare derselben Art u. beim Hunde ebenso blutzuckersenkend u. stimulierend auf die exokrine Funktion des Pankreas wie das aus dem Darm des Schweines gewonnene Sekretin. (Arch. int. Physiol. 37. 329—36. Dez. 1933. Banyuls-sur-Mer, Lab. Arago; Brüssel, Univ., Lab. de Pharmacodynam. et de Thérap.) WAD.

St. Konsuloff, *Das Melanophorenhormon im Colostrum*. Fische einer Gründelart (Gobius melanostomus Pallas) wurden im Meerwasser, dem Colostrum zugesetzt worden war, 20 Min. gehalten. In dieser Zeit dunkelte die Haut deutlich. Eine ähnliche Erscheinung war bei Fröschen nach subcutaner Injektion von Colostrum wahrzunehmen. Diese Erscheinungen weisen auf die Ggw. von Melanophorenhormon im Colostrum hin. (Endokrinologie 13. 323—24. März 1934. Sofia.) WADEHN.

Earle B. Perkins und Benjamin Kropp, *Das Hormon des Crustaceenauges als Melanophorenaktivator beim Wirbeltier*. 30 Augenstücke von Palaemonetes vulgaris wurden in 5 ccm 0,7%ig. NaCl-Lsg. zerrieben, aufgeköcht u. das Ungel. abgeseleudert. Die Injektion dieses Extraktes in auf weißem Grunde gehaltene, hellgelbgrün aussehende Kaulquappen bewirkt eine entschiedene Schwärzung der Rückenfläche. Die Erscheinung setzte 5 Min. nach der Injektion ein u. erreichte ihr Maximum in 13 Min., u. war nach 30 Min. abgeklungen. Danach war ein tieferes Erblassen als n. zu beobachten. Die Schnauzen- u. die Schwanzregion blieb hell, was an der mangelnden Verteilung des Hormons auf diese Körperteile zurückzuführen ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Extrakten aus den Augen der blauen Krabbe, Callinectes sapidus, erhalten. (Biol. Bull. 63. 108—12. 1932. Rutgers Univ., Zoolog. Lab.) WADEHN.

N. Cholodny, *Über die Bildung und Leitung des Wuchshormons bei den Wurzeln*. Isolierte Wurzelspitzen von Zea mays scheiden eine Wuchsstoffmenge aus, die der von Avena-Koleoptilspitzen produzierten kaum nachsteht. Jüngere u. ältere Wurzeln zeigten keine besonderen Unterschiede. Wurzelspitzen anderer Pflanzen riefen bei Avena-Koleoptilen keine oder schwache Rk. hervor, woraus auf eine relative Spezifität des Wurzelhormons geschlossen werden kann. Bei Nährstoffzufuhr bleibt die Fähigkeit der isolierten Wurzelspitzen, Wuchsstoff zu produzieren, längere Zeit erhalten. Ein guter Nährstoff ist Dextroseagar. (Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 21. 517—30. 8/3. 1934. Kiew.) TAUBÖCK.

B. Lustig, *Zur Kenntnis der Serumproteine*. (Eine Erwiderung auf die Mitteilung von A. Schmitz.) (Vgl. C. 1932. I. 964.) (Biochem. Z. 244. 165—66. Wien III, Patholog.-chem. Lab. d. Rudolfstiftung.) LINSER.

Ch.-O. Guillaumin, *Calcium und Blutkalkgehalt beim Menschen*. Zusammenfassendes Referat. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 85—196. Paris, Hôpital St.-Antoine.) H. WO.

Marion R. Rymer und Robert C. Lewis, *Studien über den Calciumgehalt der menschlichen Blutzellen*. Es wurden im Mittel 0,53 mg Ca pro 100 ccm Blut gefunden u. zwar 0,60 mg bei direkter Fällung u. 0,49 mg nach Enteiweißung mit Trichloroessigsäure. Das Blut wurde 23 n. u. psychopath. Individuen entnommen. (J. biol. Chemistry 95. 441—49. Denver, Dept. Biochem., Univ. of Colorado.) STERN.

L. Brull, R. Poverman und A. Lambrechts, *Einfluß von Neutralsalzen auf die Ultrafiltrierbarkeit des Serum-Calciums*. Die Ultrafiltrierbarkeit des Serum-Calcium wird durch Neutralsalze gesteigert. Die Wrkg. der verschiedenen Salze hängt von ihrer Stellung in der HOFMEISTERSCHEN Reihe ab. Von Anionen wirkt SO_4 , von Kationen K am stärksten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 108. 1165—66. Lüttich, Medizin. Univ.-Klinik.) KREBS.

Ruth E. Boynton und Esther M. Greisheimer, *Serumcalcium und seine Beziehung zur Menstruation in Fällen von Dysmenorrhoe*. Der Ca-Spiegel wird bei 4 Fällen von Dysmenorrhoe (I) etwas niedriger gefunden als bei 4 n. Frauen, ohne daß diesem Bedeutung beizumessen ist. Der niedrigste Ca-Wert ist in der Ruhezeit des Menstrualzyklus. In Fällen von I scheinen keine cycl. Veränderungen im Ca-Spiegel aufzutreten. Der Ca-Spiegel bleibt unverändert bei I, unabhängig davon, ob eine Ca-Therapie wirksam

oder unwirksam ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1115—17. Univ. of Minnesota, Students' Health Service u. Dep. of Preventive Med. u. Dep. of Physiol.) REUTER.

Ernest Noble Chamberlain und **Richard Lovell Corlett**, *Cholesterinänderungen bei experimentellen Anämien*. Die Anämien wurden durch Aderlasse u. Phenylhydrazin erzeugt. Nach dem Aderlaß sinkt der Cholesterin-(I)-Geh. in Blut u. Plasma. Bei wiederholten Aderlassen ist dieses Sinken von einem Anstieg gefolgt, wobei außerordentlich hohe I-Werte erreicht werden, die zum Bild einer allgemeinen Lipämie gehören. Ein Grund für diese starke Ausschüttung von I ist nicht ersichtlich, da I bekanntlich keine antihämolyt. Fähigkeiten besitzt. Durch Phenylhydrazin wurden dieselben Erscheinungen erzielt, die also unspezif. zur Erzeugung der Anämie sind. Mit *Na-Oleat* konnte nur in einem Fall eine Anämie erzeugt werden. (Brit. J. exp. Pathol. 13. 299—310. Univ. of Liverpool, Dep. of Physiol.) REUTER.

G. Norman Myers, *Eine experimentelle Arbeit über die Behandlung der Toxämie*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 237.) *Diphtherietoxin* verursacht Krämpfe u. anschließend Paralyse des sympath. u. autonomen Nervensystems (Kaninchen, Katzen). Schockwrkg. setzt infolge Paralyse des gesamten vasculären Mechanismus bereits ein, wenn Zentralnervensystem u. kraniosacrales System noch funktionieren. Dieser Wrkg. geht die Paralyse der Medulla voraus. Verabreichung großer Mengen n. Gummi-Salzlsg. ist die wirksamste Methode, den Blutdruck zu erhöhen u. den Kreislauf zu verbessern. Der Schockzustand bei Diphtherie ist nicht durch Fehlen von Adrenalin in den Nebennieren verursacht. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 49. 483—502. 1933. Cambridge, Pharmacol. Labor.) MAHN.

Aba Szatankay Edler von **Hermany**, *Ob die Glykosurie die Qualität des Siliciums im Pankreas und der Leber beeinflusst?* Vf. konnte beobachten, daß *Calciummetasilicatgel*, ein bei Hyperacidität u. Magengeschwüren vielfach verwendetes Präparat, auch den Blut- u. Harnzuckergeh. herabsetzt. Es wird die Meinung vertreten, daß Diabetes durch Verminderung des SiO₂-Geh. des Pankreas u. der Leber verursacht wird. (Münch. med. Wschr. 81. 554. 13/4. 1934. Debrezsin, Univ.) FRANK.

Pierre Delbet und **Franicevic**, *Effekt der Magnesiumhalogenide auf das pH des Urins*. Im Gegensatz zum Harn des Normalen werden im Harn von Krebskranken pH-Schwankungen zwischen 5 u. 7 an einem Tage gefunden. Bei cancerösen u. prä-cancerösen Zuständen herrscht im allgemeinen eine gewisse Tendenz zur Alkalose vor. Während Natriumbicarbonat oder Phosphorsäure durch Übergang in den Harn sein pH verschieben, ist die spezif. säuernde Wrkg. des Magnesiumchlorids bzw. der gemischten Magnesiumhalogenide eine indirekte, da sie in vitro annähernd neutral reagieren. Weder das Hg- noch das Cl-Ion sind in anderen Kombinationen ähnlich wirksam. Natriumchlorid ist unwirksam, Aluminiumchlorid wirkt direkt säuernd. (Bull. Acad. Méd. ([3] 96). 1470—75.) STERN.

Otto Østberg, *Über den Citronensäuregehalt des Harns und seine Schwankungen unter abnormen Verhältnissen*. Der menschliche Harn enthält zwischen 0,2 u. 1,0 Citronensäure pro die. Bei saurer Stoffwechsellage ist die Ausscheidung von Citronensäure vermindert, bei Alkalose vermehrt, wobei die organ. Säure zur Ausscheidung von Alkaliüberschuß in gebundener Form beiträgt. (Acta med. scand. Suppl. 50. 172—76. 1932.) H. WOLFF.

Takeshi Kikuta und **Jiro Izumi**, *Wirkung der Blausäure auf die Harnbildung. Studien über Flüssigkeitsaustausch*. XVIII. Mitt. (XVII. vgl. C. 1933. II. 237.) Wenn man die Krötennieren von der Nierenarterie oder der Nierenpfortader aus mit NaCN-Lsgg. durchspült, so tritt infolge Vergiftung des Nierenepithels bei höheren Konz. (1/250—1/500-n.) reversible Hemmung der Ausscheidung ein, bei 1/2000-n. Lsg. dagegen nur ganz geringe Verminderung der Harnmenge, auf die gesteigerte Diurese folgt. (Tohoku J. exp. Med. 22. 167—73. 31/10. 1933 [Orig.: dtsch.].) F. MÜLLER.

Pierre Delbet, *Ackerbau, Kühe und Magnesium*. Ausführungen über Verbreitung u. Schwankungen des Mg u. anderer Mineralstoffe in verschiedenen Lebensmitteln (Tabellen) im Zusammenhange. Vf. kommt zum Ergebnis, daß unsere heutige Nahrung gefährlichen Mg-Mangel zeigt. (Bull. Acad. Méd. 111 ([3] 98). 393—415. 20/3. 1934.) GROSZELD.

W. S. Brandhändler und **W. A. Musykantow**, *Zur Frage über den Einfluß dauernder Fütterungsformen auf die höhere Nerventätigkeit der Hunde*. Eine Kohlenhydratkost erzeugte bei Vers.-Hunden (nach Mischkost) anfangs eine kurzdauernde Zunahme sowohl der bedingten als auch der unbedingten Reflexe, bei längerer Zeitdauer der Kohlenhydratkost trat eine Abnahme der reflektor. bedingten Tätigkeit

beim Hunde hervor. Nach Fleischkost erzeugte die Kohlenhydratkost eine Gesamtsenkung u. eine darauffolgende Ausgleichung der bedingten Reflexe, sowie eine ständige Senkung der unbedingten. Fleischkost rief nach Kohlenhydratkost eine kurzdauernde scharfe Herabsetzung der Reflexe hervor. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **33**. 81—96. 1933. Moskau, Inst. f. Ernährungswesen.) KLEVER.

I. W. Malkiman, *Zur Frage über den Einfluß einer dauernden Kohlehydrat- und fetthaltigen Kost auf die höhere Nerventätigkeit der Hunde.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte die Wrkg. einer Kohlenhydrat- u. einer fetthaltigen Kost an 2 Hunden nach der PAWLOWSCHEN Methode der bedingten Reflexe (Speichelabsonderung). Bei der Kohlenhydratkost stellt sich zuerst eine geringe Steigerung des Effekts von einigen bedingten Reizen ein, bei gleichzeitiger Zunahme des unbedingten Reflexes. In der zweiten Phase verringert sich der speichelabsondernde Effekt, während der unbedingte Reflex sich nach einer geringen Senkung allmählich wieder ausgleicht. Bei fettreicher Kost erfolgt eine Steigerung der bedingten Reflexe, während der unbedingte Reflex nach geringfügiger Steigerung zu sinken beginnt. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **33**. 97—105. 1933. Moskau, Inst. f. Ernährungswesen.) KLEY.

Arrie Goudswaard, *Einiges über oxalathaltige Pflanzen im Hinblick auf Oxalurie.* Einige Nahrungs- u. Genußmittel wurden auf l. Oxalate untersucht. Die zur Oxaluriediät zuzulassenden sowie die hiervon auszuschließenden werden genannt. (Pharmac. Weekbl. **71**. 114—18. 3/2. 1934.) DEGNER.

Artturi I. Virtanen, Synnöve v. Hausen und Saara Saastamoinen, *Untersuchungen über die Vitaminbildung in Pflanzen. I.* (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.]. Ser. A. **38**. Nr. 7. 19 Seiten. 1933. Helsinki, Lab. Found. Chem. Res. [nach engl. Übersetzung ref.].) — C. 1934. I. 1069.) SCHWAIBOLD.

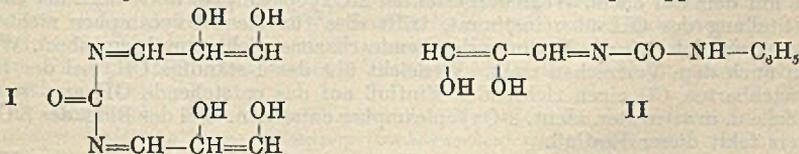
H. H. Inhoffen, *Die wichtigsten physiologischen und chemischen Eigenschaften der Vitamine.* Übersichtsbericht. (Med. Welt **8**. 506—09. 14/4. 1934. Göttingen, Univ., Chem. Lab.) SCHWAIBOLD.

Werner Kollath, *Wie läßt sich der biologische Einfluß der Vitamine und Hormone für die Immunitätsforschung nutzbar machen?* Allgemeine Ausführungen über diese Fragen mit dem Ergebnis, daß die reinen Vitamine als Forschungsmittel für die einzelnen Infektionskrankheiten zu benutzen sind, woraus sich dann die Möglichkeit einer zweckvoll geleiteten Therapie ergeben könnte. Die Hormone sind in diesem Sinne den Vitaminen nachgeordnet. (Med. Welt **8**. 510—12. 14/4. 1934. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) SCHWAIBOLD.

N. K. Basu, *Tuberkulose und Vitaminmangel.* (Vgl. C. 1933. II. 1703.) Fünf Gruppen von Meerschweinchen wurden mit Tuberkelbacillen infiziert u. mit verschiedenartig vitaminhaltiger Kost gefüttert. Bei Fehlen von 4 Faktoren trat eine Mortalität von 90% ein; waren alle Faktoren reichlich vorhanden, so betrug sie 33%. Bei isoliertem Fehlen von B- u. C-Faktor war die Mortalität je 50%, bei D-Mangel jedoch 66%. Letzteres hat offenbar großen Einfluß auf die Verkalkung tuberkulöser Läsionen. (Z. Vitaminforschg. **3**. 91—93. April 1934. Calcutta, Bose Res. Lab.) SCHWAIBOLD.

E. Poulsson, *Neuere praktische Ergebnisse der Vitaminforschung.* Übersichtsbericht betreffend die Vitamine A (Carotin), D, E, B u. C. Hinsichtlich Vitamin A wird von einem Fall berichtet, bei dem ein n. Kind während der ersten 18 Lebenstage nur 50 g an Gewicht zugenommen hatte, u. während weiteren 15 Tagen Wachstumsstillstand zeigte. Nachdem die Mutter, die das Kind stillte, bei unveränderter Ernährung 3-mal täglich einen Eßlöffel voll Lebertran einnahm, fing das Kind sofort an zu wachsen. (Med. Welt **8**. 501—05. 14/4. 1934. Oslo, Staatl. Vitamininst.) SCHWAIBOLD.

Hans v. Euler und Carl Martius, *Kondensation von Redukton mit Harnstoff.* Es wurde versucht, Redukton mit Harnstoff (oder Guanidin) zu Pyrimidinen oder Imidazolen zu kondensieren mit Rücksicht auf evtl. Purinbldg. über Triosen bzw. auf evtl. Beziehungen der Rk.-Prodd. zu Stoffen der Vitamin-B₂-Gruppe.



Versuche. Bis- $[\beta,\gamma\text{-dioxallyliden}]\text{-harnstoff}$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ (I), Harnstoff + Redukton (1:2) in W. mit wenig Säure kurz zum Sieden erhitzt; Krystalle aus viel A.;

ll. in Alkali mit intensiv gelber Farbe, reduziert J_2 in saurer Lsg. u. Ag-Salze. — β,γ -Dioxyallylidenharnstoff, $C_4H_6O_3N_2$, analog aus Redukton + Harnstoff (1:1); aus W. Nadeln, Zers.-Punkt 180—185°; mit $FeCl_3$ -Lsg. blaugrüne Enolrk.; Verss. 1 Mol W. abzuspalten, führten nicht zum Ziel; bei kurzem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 oder HCl entsteht ein in W. unl., amorpher braunroter Körper, der nicht umkrystallisiert werden konnte. — β,γ -Dioxyallylidenphenylharnstoff, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (II), analog; aus verd. A. sechseckige Blättchen; jüngere Kondensation gelang auch hier nicht. Die 3 Harnstoffe müssen wegen der starken Enolrk. Enolgruppen enthalten u. nach ihrem Verh. gegenüber saurer J_2 -Lsg. auch als Endiole fungieren, doch ist der saure Charakter stark geschwächt. Mit CH_2N_2 tritt keine Rk. ein. — Verss., Redukton mit Guanidin oder Thioharnstoff analog zu kondensieren, schlugen fehl. — Beim Eintragen von Redukton in geschmolzenen Harnstoff tritt lebhafter NH_3 -Entw. ein. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 11. Nr. 26. 6 Seiten. 22/2. 1934.)

CORTE.

Peter P. T. Sah, *Struktur von Vitamin C (Ascorbinsäure) und eine Theorie seiner Bildung*. Vf. gibt einen Überblick über die Chemie des Vitamin C u. entwickelt eine Theorie seiner Entstehung in Pflanzen. Hiernach hat es denselben Ursprung wie die Zucker, u. kann sich auf einem der folgenden Wege bilden: 1. Durch Aldolkondensation von Glyoxalsäure mit l-Threose; 2. durch Aldolkondensation von Glykolaldehyd mit l-Threose u. anschließende Oxydation; 3. durch Umlagerung von Inosit zu l-Gulose oder l-Sorbose u. anschließende Oxydation; 4. durch Umlagerung von Inosit zu l-Galaktose u. anschließende Oxydation. Auf Grund dieser Theorie schlägt Vf. eine Anzahl Methoden für die Synthese des Vitamin C vor, die als Ausgangsmaterial Verbb. benötigen, die leicht in großer Menge zugänglich sind. (Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. 2. 167—90. 1933. National Tsing Hua Univ. [Orig.: engl.])

CORTE.

P. Morawitz, *Pathologische Hautpigmentierung und „Pigmentvitamine“*. Addison-kranke zeigten nach längerer Behandlung mit Nebennierenrinde oft einen auffälligen Rückgang der Pigmentation, während die übrigen klin. Erscheinungen nicht oder nicht sicher gebessert werden, eine Cortinwrkg. also nicht deutlich ist. Ebenso konnte Verschwinden einer chloasmaartigen Melanose (chron. Enterocolitis) während der Darreichung von Apfelsinen- u. Citronensaft bei einer Kranken festgestellt werden, die Skorbut bekommen hatte. Da in den verabreichten Prodd. ident. Vitamine (Ascorbinsäure) vorkommen, ist eine Beziehung zwischen diesen Melanosen u. Vitaminmangel anzunehmen. Durch weitere Unterss. müßte gezeigt werden, wie weit sich autogene Pigmentationen durch Entziehung oder reichliche Zufuhr von „Pigmentvitaminen“ beeinflussen lassen. (Klin. Wschr. 13. 324—27. 3/3. 1934. Leipzig, Medizin. Univ.-Klinik.)

SCHWAIBOLD.

Fritz Reinartz und Werner Zanke, *Über die Abbauprodukte des Camphers und Campherchinons im tierischen Organismus*. Die Konst. des Vitacamphers, welcher das Oxydationsprod. des durch Abbau des Camphers im tier. Organismus gebildeten Oxycampher gemisches darstellt u. hauptsächlich aus 5-Oxocampher besteht, ist von ASAHINA u. ISHIDATE (C. 1934. I. 212. 1482) restlos geklärt worden. Vff. haben sich ebenfalls mit diesem Problem beschäftigt u. sind im wesentlichen zu demselben Resultat gelangt wie die japan. Forscher: Die aus Vitacampher mit $KMnO_4$ entstehende Säure ist eine Ketonsäure $C_{10}H_{14}O_3$, u. diese kann nur aus einem Aldehyd gebildet worden sein. Daß letzterer durch Oxydation der beiden bis dahin unbekanntem stereoisomeren α -Oxycampher entstanden ist, haben obige Autoren bewiesen. Vff. haben daher ihre Unterss. abgebrochen. — Dagegen konnten Vff. die Befunde von TAKEUCHI u. SAHASHI (C. 1934. I. 1975) nicht bestätigen. Diketocamphan (5-Oxocampher) läßt sich, obwohl schwer u. unvollständig, hydrieren u. gibt einen mit dem biolog. 5-Oxycampher nicht ident. (stereoisomeren?) Oxycampher. Durch längeres Kochen in Lg. wird Diketocampher in keiner Weise verändert. Auch die enorme cardioton. Wrkg. des Vitacamphers konnten Vff. nicht bestätigen. — Campherchinon wird im tier. Organismus zu einem Gemisch von 3-Oxycampher u. 2-Oxyepicampher reduziert. Während der letztere mit dem auf chem. Wege dargestellten 2-Oxyepicampher auch bzgl. der räumlichen Stellung des OH übereinstimmt, trifft dies für die 3-Oxycampher nicht zu. Hier unterscheidet sich die Drehung der Semicarbazone nicht nur ihrem absol. Wert, sondern auch dem Vorzeichen nach. Vielleicht übt das 1-ständige CH_3 bei der Red. des benachbarten CO einen richtenden Einfluß auf das entstehende OH aus, so das in der Zelle u. in vitro ster. ident. 2-Oxyepicampher entstehen. Bei der Bldg. des 3-Oxycamphers fehlt dieser Einfluß.

Versuche. (Mit O. Schaefers u. K. Faust.) Campherchinon an einen Hund

verfüttert, gesammelten Harn bei lackmussaurem Rk. mit Pb-Acetat, Filtrat bei alkal. Rk. mit Bleiessig geschüttelt, Bleisalz II mit H₂S zerlegt. Aus dem im Vakuum bei höchstens 35° eingengenen Filtrat wurde das *Strychninsalz der gepaarten Glykuronsäure*, C₃₇H₄₆O₁₀N₂, dargestellt. Aus diesem mit verd. HCl u. Ä. ein Oxycamphergemisch von F. 198—204° (aus Lg.). Durch ca. 14-tägiges Stehen desselben mit 10%_{ig} methylalkoh. HCl nach BRETT u. AHRENS (C. 1926. I. 3540) Isolierung des 2-Oxyepicamphers als „*Bisacetal*“, aus CH₃OH, F. 149,5—151,5°, [α]_D¹⁰ = +180,77° in A.; synthet. Präparat zeigte [α]_D¹⁸ = +155,6°. Aus dem eingengenen Filtrat wurde 3-Oxycamphersemicarbazon, C₁₁H₁₉O₂N₃, aus CH₃OH-W., F. 181—184°, [α]_D¹³ = -23,9° in A., gewonnen; synthet. Präparat zeigte [α]_D¹⁸ = +171,75°. — Aufarbeitung eines Hundeharns nach Verfütterung von Campher wie oben; rohen Oxycampher aus Lg. umgel. u. mit 10%_{ig} KOH gekocht. Aus Lg., F. 220—222°, [α]_D = +43,48° in A. — *Kelonsäure* C₁₀H₁₄O₃. Vorigen nach ASAHINA u. ISHIDATE (l. e.) zum „p-Allooxocampher“ u. diesen weiter mit KMnO₄ oxydiert. Aus W., F. 247—248°. *Ag-Salz*, C₁₀H₁₃O₃Ag. *Semicarbazon*, Zers. 245—247°. — *Säure* C₁₀H₁₄O₆. Vorige mit konz. HNO₃ 48 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, HNO₃ durch Abdampfen mit W. entfernt. Aus Essigester-Chlf., dann im Vakuum subluniert, derbe, stark lichtbrechende Plättchen, F. 193—193,5°. — Die teilweise Hydrierung des Diketocamphers gelang durch gleichzeitige Mithydrierung von Camphen in Eg. mit Pt-Mohr. In eiskalte Sodalg. gegossen u. ausgeäthert, Prod. übergeführt in ein Oxycampherdinitrobenzoat, C₁₇H₁₈O₇N₂, aus Lg., F. 165—171°. Zum Vergleich dargestellt: 5-Oxycampherdinitrobenzoat (aus biol. 5-Oxycampher), C₁₇H₁₈O₇N₂, F. 96—97°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 548—53. 11/4. 1934.) LINDENB.

Fritz Reinartz und Werner Zanke, *Über die Abbauprodukte des Epicamphers im tierischen Organismus*. Analog dem Campher wird auch der Epicampher in der Zelle zu Oxycamphen oxydiert u. mit Glykuronsäure gepaart im Harn ausgeschieden. Die Ausbeute an Oxycamphen ist jedoch viel geringer als beim Campher. Ferner ist das Oxycamphergemisch im wesentlichen gegen CrO₃ selbst bei 100° beständig; das OH muß demnach tertiär sein. Bei anschließender KMnO₄-Oxydation konnten nur ganz geringe Mengen einer Säure C₁₀H₁₄O₃ isoliert werden, welche also von einem π-Oxycampher her stammen müssen. Das Hauptabbauprod. dürfte 4-Oxyepicampher (nebenst.) sein. Von Interesse ist, daß bei der biolog. Oxydation des Epicamphers eine der o-Stellungen zum CO bevorzugt wird, vermutlich weil C-Atom 2 (die andere o-Stellung) u. C-Atom 6 (die p-Stellung) durch das 1-ständige CH₃ blockiert sind.

Versuche. (Mit O. Schaeffers.) Harn eines mit Epicampher gefütterten Hundes wie früher (vorst. Ref.) aufgearbeitet; Zerlegung der gepaarten Glykuronsäure schwieriger, daher 5-mal mit HCl von steigender Konz., zuletzt mit HCl-Gas behandelt. Der erhaltene Oxycampher, C₁₀H₁₆O₂, bildete aus Lg. Krystalle von FF. zwischen 184 u. 198,5°. Ein Präparat von F. 206—208°, [α]_D¹³ = -53,33° in A. wurde analysiert. — Der Oxycampher wurde zuerst in W. mit CrO₃ bei 30—40° u. der unangegriffene Teil (F. 186—189°) in W. unter Eiskühlung mit KMnO₄ oxydiert. Fast die gesamte Menge wurde aus der alkal. Fl. mit Ä. zurückgewonnen (A); eine geringe Menge wurde aus der verbliebenen alkal. Lsg. mit Säure u. Ä. isoliert (B). A wurde in Toluol mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid u. Pyridin erwärmt u. lieferte über ein α-Naphthylamin-Additionsprod. (aus Bzl. + Lg. tief rote Krystalle, F. 196—201° bzw. 201,5—205°) mit verd. HCl u. Ä. ein Oxycampher-3,5-dinitrobenzoat, C₁₇H₁₈O₇N₂, fast weiß, krystallin, F. 117—119°, vermutlich das Deriv. des 4-Oxyepicamphers. B lieferte durch Vakuumsublimation eine Säure C₁₀H₁₄O₃, weiß, F. 240—242°, vermutlich 3-Oxocamphan-π-carbonsäure. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 589—93. 11/4. 1934. Aachen, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Claude Rimington, J. G. Bekker und J. Kellermann, *Cystin und Wolleproduktion*. (Vgl. C. 1932. I. 2723.) Vff. bringen neue Argumente, die ihre Ansicht stützen sollen, daß ein Schaf in seiner Wolle mehr Cystin produziert, als in seiner Nahrung enthalten ist; u. daß in seinem Verdauungstrakt vorhandene Bakterien aus anderen Schwefelverb. Cystin aufbauen können, welches dann in den Körper des Schafs gelangt. (Nature, London 132. 63—64. 1933. Pretoria, Südafrika, Onderstepoort Veterinary Research Laboratory.) ERBE.

E. Dörzbach, *Kolloidphysikochemische Methoden in der Pharmakologie. Die intravenöse Injektion vom kolloidphysikochemischen Standpunkt aus*. Ausführungen über Methoden, mittels deren manches wertvolle, aber zunächst intravenös unver-

trägliches Heilmittel der Therapie erhalten werden kann. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 347—55. 1934. I. G. Farben, Werk Höchst.)

BEHRLE.

Hugo Schulz, *Wirkung und Verwendung von officinellen anorganischen Substanzen*. XIII—XVII. Mitt. (XII. vgl. C. 1934. I. 727.) XIII. Borsäure; Kieselsäure. XIV. Ammonium, Kalium. XV. Natrium; Lithium. XVI. Calcium; Strontium, Barium, Magnesium. XVII. Metallwrgk.: Aluminium, Cer, Blei. (J. Amer. Inst. Homeopathy 26. 864—69. 27. 43—49. 97—101. 104. 145—53. 228—33. Apr. 1934.) PFLÜCKE.

L. Benda, *Chemotherapeutische Arsenpräparate*. Kurze Schilderung der Entw. der mit der Salvarsantherapie eng verknüpften modernen Arsenchemie. — Überprüfung von in 25 Jahren gesammeltem Material an *aromat. As-Verbb.* (ca. 6000) ergab, daß man über den Einfluß neu eingeführter Substituenten auf die therapeut. Wirkg. nichts mit Sicherheit voraussagen kann. Immerhin ist an wichtigen Regelmäßigkeiten zu verzeichnen, daß z. B. fast alle As-haltigen *Syphilismittel* eine OH-Gruppe in para-, dagegen nahezu alle As-haltigen *Trypanosomenmittel* N in para-Stellung zum As aufweisen. — Nahezu alle zur Behandlung der Lues brauchbaren As-Verbb. wurden aus *p-Oxy-m-nitrophenylarsinsäure* (Ber. dtsch. chem. Ges. 44. 3445. 3449) gewonnen. — Im einzelnen werden besprochen *Atozyl*, *Salvarsan* (heute meist als *Alsalvarsan* bezeichnet), *Salvarsannatrium*, *Neosalvarsan*, *Silbersalvarsan*, *Neosilbersalvarsan*, *Hexaminoarsenobenzol* (aus 3,4,5-Triaminobenzolarsinsäure gewonnen), *Sulfozylsalvarsan*, *Arsenophenylglycin* (*Spirarsyl*), *Myosalvarsan*, *Solusalvarsan*, *Spirocid* (*Stovarsol*), *Arsacclin* (*Acetarsanilsäure*), *Tryparsamid* (*Trypothan*), die *Pyridinarsenverbb.* von BINZ, RÄTH u. Mitarbeitern sowie *Arsenacridinpräparate*. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 48—61. 1934. Frankfurt a. M. Höchst.)

BEHRLE.

R. Schnitzer, *Zur Aviditätsbestimmung neuerer Arsenobenzolpräparate* (*Myosalvarsan*, *Solusalvarsan*). Von EHRlich wurden 2 Wege zur Wertbest. chemotherapeut. Agenzien gezeigt: 1. Die quantitative Ermittlung des Wirkungsgrads an einem geeigneten tiexperimentellen Modell; der so erhaltene Wert — die *dosis curativa minima* — wird in Beziehung gesetzt zur gut vertragenen Höchstdosis — *dosis tolerata* — u. ergibt den als chemotherapeut. Index (*c/t*) bekannten Quotienten. 2. Die das Maß der Rk.-Fähigkeit zwischen Krankheitserreger u. Chemotherapeutikum bezeichnende *Avidität* wird ermittelt als *Aviditätsindex* $c/t N : c/t F$ (*N* = normale, *F* = feste [hier wurden 2 gegen Salvarsan gefestigte Stämme benutzt] Trypanosomen). Wirkt eine Arsenoverb. ebensogut auf salvarsanfeste Trypanosomen wie auf normale, so ist $N/F = 1$. Bei der Beurteilung neuer Verbb. ist ihre Wertigkeit unter Berücksichtigung der Avidität um so höher, je mehr sich dieser Index dem Wert 1 nähert. Für folgende Verbb. wurde N/F bestimmt: *Arsenophenylglycin* $1/3$, *Solusalvarsan* $1/4$ — $1/10$, *Myosalvarsan* $1/23$, *Neosalvarsan* $1/62$, *Salvarsan* $1/80$. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 253—62. 1934. I. G. Farben, Werk Höchst.)

BEHRLE.

W. E. Hamburger, *Vanillyläthylamin, Vanillylmethylamin und Benzylvanillyläthylamin; die Beziehung der chemischen Struktur zur pharmakologischen Wirkung*. *Vanillyläthylamin* erhöht, intravenös injiziert, den Blutdruck von Katzen u. Hunden, die Erhöhung ist geringer als die von *Tyramin*. *Vanillylmethylamin* bewirkt je nach der Höhe der verabreichten Dosis Erhöhung oder Erniedrigung des Blutdruckes. *Benzylvanillyläthylamin* wirkt nur stark depressiv. Die verschiedenen Wrkgg. (Stimulation bzw. Depression), die die Methylaminverb. bei den Blutdruckvers. zeigte, sind beim durchströmten Froschherzen (Beschleunigung bzw. A-V-Block) außer bei der Methylamin- auch bei der Äthylaminverb. zu beobachten. Die Benzylverb. zeigt auch hier nur eine depressive Wrkg. Auf durchströmte Blutgefäße (Frosch, Kaninchen) wirkt die Äthylaminverb. konstriktor. Während die Methylaminverb. beim Frosch Dilatation bewirkt, zeigt sie beim Kaninchen zuweilen eine konstriktor. Wrkg. Die Benzylverb. wirkt beim Kaninchen dilatator., beim Frosch konstriktor. Die Wrkgg. der Methyl- u. Äthylverb. auf die glatten Muskelorgane (Kaninchendarm, Kaninchen- u. Meerschweinchenuterus, Froschauge) sind qualitativ wie quantitativ ganz ähnlich. Beide Verbb. wirken stimulierend. Die Benzylverb. wirkt auch in diesem Falle nur depressiv. Diese depressive Wrkg. der Benzylverb. wird auf die Benzylgruppe, also auf die Verätherung der p-OH-Gruppe zurückgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 163—82. Cleveland, Ohio, Dep. Pharmacol. of Weston Reserve Univ.)

MAHN.

Marston Taylor Bogert und Helen G. Husted, Beitrag zur Pharmakologie der Benzthiazole. Zur Unters. wurden 2 Benzthiazolfraktionen (Fraktion C: Kp. 87—91° bei 11 mm, u. Fraktion A: Kp. 97—100° bei 18 mm, (n)_D^{24,6} = 1,6370) u. das 2-Aminobenzthiazol (F. 129,8°) herangezogen. Die Benzthiazole waren infolge ihrer schlechten Löslichkeit für pharmakolog. Unters. wenig geeignet. Während nach Verss. an Kaninchen u. Katzen kleinere Benzthiazoldosen stimulierend auf das Atmungszentrum wirkten, verursachten größere Doxen Depression u. Paralyse, die schließlich in Kollaps, Stupor u. gelegentlich in Krämpfe übergingen. Die Wrkg. auf Herz (Frosch, Schildkröte) u. Puls war gering. Größere Dosen erniedrigten den Blutdruck (Katze) u. paralyisierten das vasomotor. Zentrum. Die Benzthiazole verursachten Dermatitis, die der Dermatitis des Epheugiftes ähnelte. Menschen waren empfindlicher als Tiere. Während das Geschlecht auf die Empfindlichkeit einflußlos war, hing diese von der Haarfarbe ab: Blonde waren empfindlicher als Brünette. Wiederholte Verabreichung steigerte die Empfindlichkeit. Bei der Ratte wurde Anurie hervorgerufen. Kleinere 2-Aminobenzthiazoldosen in schwach saurer Lsg. verstärkten die Tiefe der Atmung (Katze, Kaninchen), ließen aber die Geschwindigkeit unverändert. Sehr große Dosen führten durch Paralyse der Atmung zum Tod. Die Wrkg. der nichtsauren Aminobenzthiazollsgg. war im allgemeinen der Wrkg. der sauren Lsgg. gleich. Der Blutdruck (Katze, Kaninchen) wurde durch die Aminoverb. erniedrigt, schließlich das vasomotor. Zentrum paralyisiert. Auf Herzmuskel (Schildkröte) u. Puls war die Einw. schwach. Gestreifte Muskeln (Frosch) verloren vollständig ihre Reizbarkeit. Auf die Conjunctiva des Kaninchens wirkte die Aminoverb. nicht ein. Harnsäuregeh. des Blutes war bei Kaninchen u. Katze erhöht. Für die Katze betrug die maximal verträgliche Dosis 0,016 g/kg. Anschließend wurden pharmakolog. Vorverss. mit *Dehydrothio-p-toluidin*, 2-Aminobenzthiazol, 2-Phenylbenzthiazol u. mit der Carbonsäure der Phenylverb. durchgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 189—207. Lab. organ. Chem. of Columbia Univ. and Lab. New York, Homeopathic Med. Coll. a. Flower Hosp.)

MAHN.

L. Taub, Über Chaulmoograsäuren und ihre Derivate. Die am ergiebigsten aus dem Öl von *Hydnocarpus alcalae* (Philippinen) bzw. aus Goriöl gewinnbare *Chaulmoograsäure* ist auch in reinem Zustand bei sorgfältigster Aufbewahrung nicht unbegrenzt haltbar, sondern beginnt schon nach kurzer Lagerung (2—3 Monate) sich unter Vergilbung u. Abspaltung von Ameisensäure zu zers. Unbegrenzt haltbar ist sie in Form des Äthylesters. An der Luft ist auch die am reinsten aus dem Öl von *Hydnocarpus wightiana* über den Methylester zu gewinnende *Hydnocarpussäure* nur begrenzte Zeit haltbar. — Zur Beseitigung der der Anwendung des natürlichen *Chaulmoograöls* anhaftenden Mängel ist zur Behandlung von Leprakranken das *Antileprol* entwickelt worden, das das Äthylestergemenge aller Fettsäuren des *Chaulmoograöls* darstellt u. als *Athylis Chaulmoogras* Eingang in das amerikan. Arzneibuch gefunden hat. Eine beträchtliche Verbesserung sowohl in geschmacklicher Hinsicht als auch in der Verträglichkeit bedeutet die Einführung des *Antileprol-By*, des Benzylestergemenges der Gesamtfettsäuren von *Chaulmoogra-* u. *Hydnocarpusöl*. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 295—302. 1934. I. G. Farben, Werk Elberfeld.)

BEHRLE.

A. Winkler, Über Farbstoffe und Methylenblau in medizinisch-chemischer Forschung. Als Antiseptica wie auch in der Therapie infektiöser Krankheiten spielen von den Farbstoffen heute nur Derivv. des *Acridins* eine bedeutende Rolle u. eine gewisse prakt. Bedeutung hat heute noch das *Methylenblau*. In der Medizin haben die Farbstoffe noch weitgehende Anwendung gefunden in der histolog. Technik sowie zur Farbstoffdiagnostik, wo die Ausscheidungsverhältnisse eines in den menschlichen Körper eingebrachten Farbstoffs Aufschlüsse geben über die Funktion der Ausscheidungsorgane. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 233—38. 1934. I. G. Farben, Werk Elberfeld.)

BEHRLE.

Sydney John Hopkins und Arthur Wormall, Phenylisocyanatproteinverbindungen und ihre immunologischen Eigenschaften. II. Die Gelatineverbindungen. (I. vgl. C. 1933. II. 3445.) *Phenylureido-* u. *p-Bromphenylureidogelatine* geben merklliche Präcipitin- u. Komplementbindungsrrk. mit dem Antiserum des Phenylureidopferdeserumglobulins. Die Zone der maximalen Präcipitation liegt für die Gelatineverb. bei größerer Verdünnung als für die entsprechenden Pferdeserumglobulin- u. Caseinogenpräparate. Die Präcipitrrk. der Gelatinepräparate sind bei Zimmertemp. ausgeprägter als bei höherer Temp. (37°). Injektionen der Gelatinepräparate führten bei Kaninchen

nicht zur Bldg. von Antikörpern. — Phenylureidogelatine u. p-Bromphenylureidogelatine: Gelatine mit Phenyl- bzw. p-Bromphenylisocyanat gekuppelt, durch mehrfaches Umfällen gereinigt. Phenylureidogelatine flockt bei $pH = 4-4,5$ durch verd. Eg. aus. Nd. löst sich bei $pH = 7,5$. (Biochemical J. 27. 1706—15. 1933. Leeds, Dep. Physiol., Univ.) MAHN.

H. Weese und **Chr. Wiegand**, *Zur Begründung der Kombinationstherapie Digitalis-Coffein*. Unter Zugabe von 2,0 mg Coffein zum Herzlungenpräparat steigt die *g-Strophanthin*-Vorträglichkeit (D. l. m.) von normalerweise 0,002—0,0025 mg auf 0,0036 mg pro g Herz. Sie nimmt mit steigender Coffeindosis zu. Außer am Herzen wurde der Antagonismus Coffein-Strophanthin an der Mäuseleber u. der Meer-schweinchennirnrinde geprüft. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 148—55. 1934. I. G. Farben, Werk Elberfeld.) BEHRLE.

C. D. Leake, *Die Rolle der Pharmakologie in der Entwicklung der Idealanästhesie*. Die Notwendigkeit der pharmakolog. Durchprüfung neuer Anästhetica wird an Beispielen (*cycl. KW-stoffe, ungesättigte Ather, halogenierte ungesättigte KW-stoffe*) eingehend erörtert. (J. Amer. med. Ass. 102. 1—4. 6/1. 1934. San Francisco.) MAHN.

O. Eisleb, *Vom Cocain zum Pantocain*. Der Werdegang der örtlichen Betäubung. Im *Pantocain* wurde ein Mittel gewonnen, das für alle Zwecke der örtlichen Betäubung das *Cocain* übertrifft, denn es hat einen mindestens doppelt so günstigen therapeut. Index, es kann durch Kochen sterilisiert werden u. es fehlt ihm der Rauschgiftcharakter. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 364—76. 1934. I. G. Farben, Werk Höchst.) BEHRLE.

O. Schaumann, *Über die Herzwirkung einiger Inhalationsnarkotica*. Die herzscheidenden Konz. der Inhalationsnarkotica *Chlf.*, *Solaesthin* (CH_2Cl_2), u. *Vinylchlorid* wurden im Vergleich zu *Ä.* bestimmt, u. einige Verss. in bezug auf die Herzwrkg. des *Stickoxyduls* durchgeführt. (Med. u. Chem. Abh. med.-chem. Forschungsstätten I. G. Farbenind. 2. 139—47. 1934. I. G. Farben, Werk Höchst.) BEHRLE.

Samuel Goldschmidt, **I. S. Ravdin**, **Baldwin Lucke**, **G. P. Muller**, **C. G. Johnston** und **W. L. Ruigh**, *Divinyläther. Experimentelle und klinische Studien*. Zusammenstellung der Erfahrungen über *Divinyläther* als Anästhetikum bei Hunden u. Menschen. Eine unerwartete Wrkg. auf Blutdruck u. Atmung war nicht zu beobachten. Postanästhet. Wrkgg. sind gering. Die letale Dose des *Divinyläthers* ist $2\frac{1}{2}$ -mal höher als die anästhet., aber nur $\frac{1}{2}$ -mal höher als die anästhet. Dose des *Ä.* Nur unter bestimmten Bedingungen verursacht *Divinyläther* bei Hunden Lebernekrose. *Divinyläther* ist besonders dann als Anästhetikum geeignet, wenn rasche Anästhesie u. geringe Nachwrkgg. gewünscht werden. (J. Amer. med. Ass. 102. 21—27. 6/1. 1934. Philadelphia.) MAHN.

Gustav Fritz und **Alexander Blazsó**, *Pharmakologische Untersuchungen des „Alcacyl“*. *Alcacyl* ist ein Gemisch aus acetylsalicylsaurem Ca u. *Alukol*, einem kolloidalen $Al(OH)_3$. Vff. bezeichnen das *Alcacyl* vom pharmakolog. Standpunkt als ein sehr wertvolles Salicylpräparat. (Wien. klin. Wschr. 45. 1438—40. Budapest, Univ.) FRANK.

Gordon Mc Neer, *Arsenkeratosen und Arsenepitheliome*. Bericht über 4 Fälle. Die Präparate mit 5-wertigem As neigen besonders zur Bldg. von Keratosen u. Epitheliomen. — Empfehlung der Behandlung der Tumoren mit Senfgaslg. (Ann. Surgery 99. 348—53. Febr. 1934. New York, Memorial Hosp.) H. WOLFF.

Paul Chevallier, *Der lokalisierte Pruritus nach intravenöser Injektion eines arsenhaltigen Aminophenols*. Die Injektion von *Hektin* (*Benzosulfon-p-aminophenylarsinsäures Na*) führt zu einer eigenartigen, pruritusartigen perinealen Sensation, deren Entstehungsbedingungen, prognost. u. diagnost. Bedeutung usw. betrachtet wird. (Ann. Méd. 35. 228—39. März 1934.) OPPENHEIMER.

Leo Spiegel, *Behandlung der Nervensyphilis mit intravenöser Injektion von Acetaron* (*Stovarsol*). Vff. löst 1 g Acetaron (*Spirozid*) in 9 ccm n. NaOH u. füllt zur Injektion auf 20 ccm mit W. auf. Die 25 Kranken mit Nervensyphilis wurden klin. gut beeinflusst u. zeigten auch Besserungen im Befund der Rückenmarksfl. Nebenwrkgg., besonders Sehstörungen, kamen nicht vor. (Amer. J. Syphilis 18. 56—73. Jan. 1934. New York, Lenox Hill Hosp.) SCHNITZER.

Ernst Singer und **Viktor Fischl**, *Der Nachweis von Arsenikalien in Spirochäten und Trypanosomen*. Mit Nagana oder Rekurrens infizierte Mäuse wurden mit *Arsinsäuren* (*Atoxyl*, *Tryparsamid*) bzw. *Neosalvarsan* behandelt, die Erreger aus dem Blute isoliert u. der As-Geh. nach SANGER u. BLACK in der Modifikation von v. FELLEBERG

bestimmt. Zerstörung des organ. Materials mit H_2SO_4 u. HNO_3 . Die As-Best. erfolgt in einem kleinen Fläschchen, in das luftdicht ein Röhrchen bestimmten Ausmaßes eingesetzt ist. Es enthält unten ein mit Bleiacetatlg. getränktes Gazestückchen, oben einen Streifen Sublimatpapier. In das Fläschchen kommt die zu prüfende Fl., zu der H_2SO_4 u. ein Stückchen metall. Zn hinzugefügt wird. Regulierung der H_2 -Entw., Messung der Bräunung oder Gilbung des Sublimatpapiers. Sowohl an Trypanosomen wie an Spirochäten ist As in Mengen von 0,1—2,2 γ nachweisbar. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 116. 36—40. 20/3. 1934. Prag, Hygien. Inst.) SCHNITZER.

Willard Machle, Frederick Thamann, Karl Kitzmiller und Jacob Cholak, *Die Wirkungen der Einatmung von Fluorwasserstoff. I. Die Folgen einer Aussetzung zu hohen Konzentrationen.* HF-Konz. über 1,5 mg/l ist für Kaninchen u. Meerschweinchen für jede Zeitdauer gefährlich. 0,1 mg u. weniger wirkte in 30 Min. nicht tödlich, aber schädlich, unter 0,1 mg wurde 5 Tage ohne Lebensgefahr ertragen, 0,025 mg, 41 Stdn., waren bei 6 Tieren nicht tödlich. Die Giftigkeit von HF ist hiernach von gleicher Größenordnung wie bei HCl u. SO_2 . Beobachtungen über die Wrkg. subletaler Einw. bei Tieren sollen sich auf 6, besser 8 Monate, nach der Behandlung erstrecken. (J. of ind Hyg. 16. 129—45. März 1934. Univ. of Cincinnati.) GROSZFELD.

Jessie T. Cutler, *Der Einfluß der Diät auf Tetrachlorkohlenstoffvergiftung bei Hunden.* An Hunden wurde der Einfluß folgender Diätformen auf den Grad der Leberschädigung, den Vergiftungsgrad u. auf die chem. Veränderungen des Blutes (Guanidin-, Zucker- u. Milchsäuregeh.) durch *Tetrachlorkohlenstoff* untersucht: a) mageres Fleisch ohne Knochen, arm an Ca u. Kohlehydraten; b) mageres Fleisch u. Ca-Salze; c) Brot u. Milch, reich an Ca u. Kohlehydraten; d) mageres Fleisch u. Dextrin, arm an Ca, aber reich an Kohlehydraten, u. e) fettes Rindfleisch u. Sahne. Keine der verschiedenen Diätformen hatte einen Einfluß auf die Leberschädigungen, wohl aber waren die Schwere der Symptome u. die Zahl der tödlich verlaufenden Fälle von der Diätform stark abhängig. Den größten Schutz gegen die Vergiftung u. gegen den letalen Ausgang gewährte eine Diät, die den Anstieg des Guanidingeh. im Blut hemmte (arm an Fleisch, aber reich an Ca) u. die die sonst entstehende Hypoglykämie (also reich an Kohlehydraten) verhinderte. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 209—26. Nashville, Tennessee, Dep. Pharmacol., Vanderbilt Univ., School of Med.) MAHN.

G. Malcolm Dyson, *Die Giftigkeit von Äthylenglykol, Propylenglykol und Diäthylendioxyd (Dioxan).* Die bedeutend stärkere Giftigkeit von Äthylenglykol gegenüber Propylenglykol beruht auf Übergang in Oxalsäure im Organismus. Auch die Ester des Äthylenglykols, so Diäthylenglykol, Äthyläthylenglykol, Äthyläthylenglykolate, 1:4-Dioxan u. Butyläthylenglykol sind giftig u. wirken hämolyt. auf rote Blutkörperchen, proportional zu ihrer Oberflächenspannung in wss. Lsg. u. zu den Verteilungskoeff. zwischen Öl u. W. Dioxan ist noch weit giftiger als Äthylenglykol. Seine Dämpfe bewirken Reizungen von Augen u. Nase, der Lunge u. Narkose. Nach tödlichen Vergiftungen findet man Lungenödem u. Blutüberfüllung des Gehirns. Meerschweinchen werden durch mit Dioxandampf bei 20° gesätt. Luft in 2—3 Stdn. getötet. Erwachsene Menschen erlitten in Luft mit 0,16 Vol.-% des Dampfes Reizungen u. Tränenfluß, bei 0,55% dieselben Symptome in stärkerem Maße u. brennendes Gefühl in der Kehle. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 10. 102. 108. März 1934.) GD.

Hector A. Colwell and Sidney Russ, X-Ray and radium injuries: prevention and treatment. London: Oxford U. P. 1934. (224 S.) 8°. 14 s. net.

Arthur R. Cushny, A text-book of pharmacology and therapeutics. 10th. ed. rev. by C. W. Edmunds and J. A. Gunn. London: Churchill 1934. (786 S.) 8° 25 s. net.

Viktor Fischl und Hans Schlossberger, Handbuch der Chemotherapie. ([2 Tle.] Tl. 2.) Leipzig: Fischer 1934. 4°. 2. Metallderivate. (XI, S. 359—898). M. 55.—; Vollst. M. 89.—; Lw. M. 92.—.

[russ.] **Wladislaw Irinarchowitsch Skworzow,** Lehrbuch der Pharmakologie. 5. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Medgis 1933. (626 S.) Rbl. 9.25.

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. H. Mac Morran, *Die Löslichkeit von Calciumlactat.* Verschiedene Proben von Ca-Lactat zeigen je nach ihrer Bldg.-Weise bzw. Herkunft Löslichkeiten in W., die innerhalb weiter Grenzen schwanken. Nach den physikal. u. chem. Eig. dieses Salzes kann dies entweder daher rühren, daß die zugrunde liegende Milchsäure in verschiedenen Formen vorliegt oder daß sich andere Salze als das n. Ca-Lactat bilden

können. An Ca-Lactatpräparaten, bei denen streng auf die Bldg. des n. Salzes geachtet wurde, untersucht nun Vf. eine Reihe von Eigg., Löslichkeit in W., Mol.-Gew., W.-Verlust beim Erhitzen auf 100°, Behandlung mit Dextroselsg., mkr. Best. der Krystallstruktur, opt. Aktivität bzw. Inaktivität. Die meisten dieser Eigg. scheinen innerhalb der Fehlergrenzen gleich zu sein. Die größte Löslichkeit besitzt dasjenige Präparat, das allein eine definierte Krystallstruktur aufweist. Doch läßt sich aus der ganzen Anzahl der Verss. kein eindeutiger Schluß ziehen, welcher der beiden Gründe für die verschiedenen Löslichkeit von Ca-Lactatpräparaten verantwortlich zu machen ist. (J. Roy. techn. Coll. 3. 328—29. Jan. 1934.)

E. HOFFMANN.

Domenico Ganassini, *Über eine Verbindung von Taurocholsäure mit Guajacol*. Kocht man eine äquimolekulare Mischung von Guajacol-Na u. Taurocholsäure, gel. in absol. A., unter zeitweiligem Einleiten von HCl, filtriert das NaCl ab, versetzt das Filtrat mit 4—5 Voll. wasserfreiem Ä., so krystallisiert beim Verdunsten Guajacol-taurocholat $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot C_26H_{44}NSO$, in farblosen Nadeln. Reinigung durch Füllen mit Ä. aus absol. A. F. 110°. Gibt alle Rkk. auf Gallensäuren u. Guajacol. Wird ohne Magen- u. Nierenstörungen gut vertragen. (Arch. Ist. biochim. ital. 4. 3—8. Mailand, Biochem. Inst.)

GEHRKE.

Costantino Cutolo, *Über einige Salze quaternärer Ammoniumbasen von therapeutischem Werte*. Schriftumsbericht. (Ind. chimica 9. 322—25. März 1934.) GRIMME.

—, *Mitteilungen der APA*. 5. Folge. Dr. Hähles Heilkräuter „Sandfrei“ [SAMUEL LAUPER, Degersheim (Vertreter)]: Bolus alba (SiO_2 , Fe-, Ti-, Ca-, Mg-, CO_3 , PO_4 -haltig). Radiumgeh. 5×10^{-12} g je g (wie z. B. Grimselgranit). — „Neda“-Früchtewürfel (EDUARD PALM, München 13): Fol. Sennae, Cort. Rhamni Frangulae, Feigen, sehr wahrscheinlich Tamarindenmus u. Paraffinöl. Frei von Phenolphthalein. — „Prova“ Antidiabeticum [I. u. O. ZIGERLI, „VITASANA“, Trogen (Appenzell)]. Deklaration: Extr. Syzygii Jamb., Extr. Phaseoli aquos., Extr. Tormentilla aquos., Succ. Liquir. depurat. Gefunden: Gerbstoffe, die aus Tormentillextrakt stammen könnten. Im starken Bodensatz eine in W. unl. Mn-Verb. Extrakt nachweis nicht versucht. — „Phosphoforme“ en gouttes [LABOR. DRAIET ET PLET, Rueil-Malmaison (Paris)]: Mischung von Diäthyl- u. Monoäthylphosphorsäure, vielleicht 19,3% Mono- u. 11,8% Diäthylverb., ob auch freie H_3PO_4 ? — „Shokin“ (KELLER-ENGLER, St. Gallen). Emulsion von Terpentinöl u. Gurjunbalsam (evtl. auch Kopaiwabalsamöl?) u. verseifbarem Öl; Zucker u. Natronseife (?) als Emulgator. Innerlich gegen Gonorrhoe. — „Geheimmittel“ gegen Tuberkulose [J. STEINER, Schaan (Liechtenstein)]: alkoh.-wss. Pflanzenauszug ohne identifizierbare, wirksame Bestandteile. — *Baruängens* „Vademecum“ (BARNÄNGENS VADEMECUM G. m. b. H., Berlin): alkoh. Kaliseifenlsg. mit Zusätzen von Methylsalicylat, Menthol u. Eugenol. Desinficiens für Mund u. Zähne. — „Nacor“ (THE NACOR MEDICINE CO., Indianapolis, U. St. A.) gegen Asthma u. Bronchitis: alkoh.-wss. Pflanzenauszug, wahrscheinlich Succus Liquiritiae-haltig; 5,6% KJ, NH_4Cl , Ol. Anisi u. kleine Mengen Fe, Ca, Mg, PO_4 . — „Trilysin“-Haarwasser (PROMONTA G. m. b. H., Hamburg): alkoh. Lsg. von Cholesterin mit Zusätzen von Chlf. oder CCl_4 . Pflanzliche Auszüge nicht näher erfaßbar. — „Odem“ (ODEM“ G. m. b. H., Wien): ca. 78,4% ZnO u. sehr wahrscheinlich Mischung von $CaCl_2$ u. $ZnSO_4$ (zusammen ca. 12,2%) mit A. angeteigt. Zur provisor. Zahnfüllung; in Tuben. — „Kropfskur“ [KRÄUTER-DROGERIE H. OBERHOLZER, Neu-Allschwil (Baselland)]: 1. dem Opodeldoc iodatum liquidum ähnliches Präparat mit 5,36% KJ, 2. Tee aus Fucus vesiculosus, Herba Lycopodii, Flos Centaurii, Cort. Quercus u. zwei nicht officinellen Blattdrogen. — „Fix“ Hühneraugen-Tinktur (PHARMATA, Handelsges., Zürich): Salicyl- u. Milchsäure, Collodium. — „Haho“ Hornhautentferner und Nagelpflege (H. HARRISBERGER, Zürich): ca. 9,7% K_2CO_3 neben ca. 0,6% KOH in wss., gelb gefärbter Lsg. — „No-No“ Holco (HOLCO A.-G., Oberrieden [Zürich]): Fl. aus pinenhaltigem Öl (Ol. Pini oder Ol. Terebinthinae) u. cineolhaltigem Öl (wahrscheinlich Ol. Eucalypti) u. Ol. Citronellae. — „Geheimmittel“ Pulver: Cachets mit 0,01 g Phenyläthylbarbitursäure u. ca. 0,29 g Na_2CO_3 . — „Urandil-Salbe“ (Dr. HANS TRUTTMAN, Dresden A 1): Vaselin, Adeps suillus (?), 4,7% NaJ u. 23,85% U_3O_8 . Pro 1 qcm α -satte Schicht 4×10^{-4} elektrostat. Einheiten. — „Lozon“ Luftverbesserer (ORIGINAL ZÜRCHER LOZON-VERTRIEB): äth. Campheröl, wahrscheinlich mit Campherzusatz, Nitrobenzol u. sehr wahrscheinlich Bernstein- oder Birkenteeröl. — *Abzessin* (REGO A.-G., Schwanden): ca. 0,1% Morphin (bzw. 1% Opium oder 0,5% Opiumextrakt), Schwefel, Reisstärke u. Cacaopulver. (Pharmac. Acta Helvetiae 8. 179 bis 201.)

HARMS.

—, *Mitteilungen der APA*. 6. Folge. *Ruby Remedy* (R. E. NICHOLAS ROMSEY, Hauts), Wurmmittel für Hunde, Katzen usw.: wahrscheinlich mit Alkannin rotgefärbte, 5,5%₁₀g. Lsg. von Chenopodiumöl in Ricinusöl mit Geh. an Santonin. — *Poudre Armoricaine* (PROD. VÉTÉRINAIRES ARMORICAINES, Paris): 87% säureunl. Al-Silicat mit Zusatz von CuCO₃ u. Fe-Sulfat. — *Spezial Sisana Magenpulver* (H. BAUMANN, Herisau): Na₂SO₄, NaHCO₃, CaCO₃, MgO oder Mg-Carbonat, Rohrzucker u. Fenchelöl. — *Troceston* (PHARMA, MAX LOEBINGER U. CO. G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg): „trockene essigsäure Tonerde“ entspricht weder den Vorschriften der Ph. H. IV u. V an Aluminium arctica-tartaricum siccum, da es keine Weinsäure enthält, noch denen des D. A. B. VI für Liquor Aluminici acetic, weil es nur ca. die Hälfte des dort verlangten bas. Al-Acetats enthält. Außerdem enthält das Präparat ein Na-Salz (Na₂SO₄?). — *Pyorrhäse-Zahnpaste* (LABOR. DE LA PYORRHÉASE, Genf): Dextrin, Glycerin, Natronseife, CaCO₃, Menthol, Thymol u. eine anscheinend zum Typus der Arsenobenzole gehörende As-Verb. — *Geheimmittel gegen Bettnässen* (K. MALZACHER, Naturarzt, Herisau), Tabletten mit ca. 50%₁₀ (0,25 g) Hexamethylentetramin, reichlich Weizenstärke u. gelbes, nicht identifiziertes Pflanzenpulver. — *Geheimmittel gegen Fluor albus* (Herst. ders.): Zus. der Tabletten wie die der vorhergehenden. — *Essentia anodyna viridis* (CHEM. IND. U. CONFISERIEFABRIK, St. Margrethen): ca. 4% Salicylsäure, ca. 27% äth. Öle u. Campher (²/₃ pinenhaltiges, ¹/₃ campherhaltiges Öl), ca. 44% Paraffinöl u. ca. 20% Ä. — „Kador“ *Kopfwachpulver* (DROGERIE C. FLATT-KUNZ, Wangen a. Aare): Phenacetin, Coffein u. wahrscheinlich Dimethylaminoantipyrin, Rohrzucker. — *Natura* (ZUMBÜHL-BÜHLER, Luzern): stark zuckerhaltiges pflanzliches Extrakt unbekannter Natur (Succus Sambuci?). — *Heilbrunner Alpenkräuter Bronch. L. Tabletten Nr. 6* [HEILBRUNN VERSAND: M. J. CHRISTEN, Wienacht-Tobel (App.)]. Opium (Extr. Opii?), Fructus Foeniculi, Rad. Liquiritiae, Zucker u. B(OH)₃. — *Herzkraft* (Herst. ders.): Coffeino-Natrium salicylicum, Zuckersirup u. Tinkturen (Zimtinktur u. vielleicht Chinatinktur). — *Ottingers Blutsalzkur Tropfen Nr. 2*: farblose Fl. mit Phosphor- u. Milchsäure, zum Teil als Ca-Salze. — *Ottingers Blutsalzkur Pulver Nr. 1*: NaCl, Na₂CO₃, K₂SO₄ oder Na₂SO₄, Na-Phosphat, Ca wahrscheinlich als Acetat (zusammen ca. 82%₁₀), Fe, MgO oder Mg-Carbonat, Ca-Phosphat, evtl. CaCO₃ (Zus. ca. 9%₁₀), Silicat, Bolus oder Talk (Zus. ca. 9%₁₀). — *Formocarbine Naphtolée* (LABOR. DE MÉD. EXPÉR. G. TÉTARD, Beauvais [Oise]): Analyse stimmte mit Deklaration überein (Tierkohle 15 g [wurde frei von CN-Verb. gefunden], Hexamethylentetramin 2 g, β-Naphtholbenzozat 5 g auf 100 g Körner). — *Teemischung gegen Diabetes*: grob geschnittene Rottannenzweige, Wacholderzweige, Schachtelhalm, Schlüsselblumen, Wundkleeblüten, Maßliebchenblüten, Strohblume (einzeln), blaue Enzianblüten, Nußbaumblätter u. Enzianwurzel u. Blattart nicht officineller Pflanze. (Pharmac. Acta Helvetiae 8. 203—12. 1933.)

HARMS.

Harry Singer, Montreal, Quebec, Canada, *Salbe*, bestehend aus *Stearinsäure*, *Ölsäure*, KOH, Lanolin, W., Menthol, Wintergrünöl, Campher u. Chloralhydrat. (Can. P. 319 025 vom 12/7. 1930, ausg. 19/1. 1932.)

ALTPEETER.

Dr. R. & Dr. O. Weil, Frankfurt a. M., *Herstellung von haltbaren Zäpfchengrundmassen*, dad. gek., daß man Sterine, wie *Cholesterin* (I) mit Sacchariden in Ggw. von W. bei Temp. von 80—90° aufeinander einwirken läßt u. die homogene M. rasch zum Erstarren bringt. — Man verwendet z. B. 5 g I in 300 g Wollfett, gemischt mit einer Mischung von 400 g Milch- oder Rohrzucker u. 100 g W. (D. R. P. 583 337 Kl. 30h vom 3/5. 1932, ausg. 20/3. 1934.)

ALTPEETER.

Produits Roche, S. A., Forest-Brüssel, Belgien, *Herstellung von Lokalanästhetika*. (Belg. P. 373 512 vom 18/9. 1930, Auszug veröff. 13/3. 1931. — C. 1932. I. 1804 [E. P. 361 493].)

HLOCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl**, **Walter Kroß** und **Gustav Ehrhart**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von N-substituierten heterocyclischen Verbindungen*. Abänderung des Verf. nach Pat. 586802, dad. gek., daß man hier an Stelle von Perhydrocarbazol allgemein Amine der Formel NHRR, worin R zwei gleiche oder verschiedene einwertige hydroaromat. KW-stoffreste, welche durch eine Alkylengruppe miteinander verbunden sein können, oder zwei gleiche oder verschiedene hydroaromat.-aliphat. KW-stoffreste bedeutet, in solche Verb. überführt, welche die neu eingeführten N-Atome mit Hilfe aliphat., cycl. oder alicycl. bzw. heterocycl. Reste an den Iminogruppen gebunden enthalten. — Aus *Dicyclo-*

hexylamin wird mittels *Äthylchlorhydrin* das *N-Oxyäthylidicyclohexylamin*, Kp., 145 bis 150°, erhalten; aus diesem entsteht durch Einw. von *Thionylchlorid* in Chlf. das *N-Chloräthylidicyclohexylamin* (I). Dieses liefert mit *2-Aminopyridin* (II) das *1-Dicyclohexylaminoäthylpyridon-2-imid*, F. des Dihydrochlorids 230°. — Aus *2-Amino-chinolin* u. I wird *1-Dicyclohexylaminoäthylchinolon-2-imid* erhalten, F. des Hydrochlorids 241°. — Setzt man II mit I in Ggw. von Na-Amid u. Toluol um, so wird *2-Dicyclohexylaminoäthylaminopyridin* erhalten, Kp., 190—195°, F. des Dihydrobromids 198°. — *5-Methylpyrazolin* u. I liefern *1-Dicyclohexylaminoäthyl-5-methylpyrazolin*, Kp., 172—178°. — Aus *Hexahydrobenzonnitril* wird durch Red. neben *Hexahydrobenzylamin* das *Dihexahydrobenzylamin* (Kp., 115—120°) erhalten, das in *N-Oxyäthylidihexahydrobenzylamin* (Kp., 153—159°) übergeführt wird, hieraus die *N-Chloräthylverb.* Diese liefert mit II das *1-Dihexahydrobenzylaminoäthylpyridon-2-imid*, F. des Dihydrochlorids 236°. — Aus *Oxyäthylperhydroacridin* (F. 105°) wird mit Thionylchlorid das *N-Chloräthylperhydroacridin* (III) erhalten, das mit II das *1-Perhydroacridyläthylpyridon-2-imid* liefert, F. des Dihydrochlorids 202°. Verwendet man *6-Äthoxy-4-amino-2-methylchinolin*, so entsteht *1-Perhydroacridyläthyl-2-methyl-6-äthoxychinolon-4-imid*, F. des Dihydrochlorids 237°. — Aus *5-Methylpyrazolin* u. III wird *1-Perhydroacridyläthyl-5-methylpyrazolin* erhalten, F. des Monohydrochlorids 191°. — Verb. aus *p-Diäthylaminoäthoxyanilin* u. 1 Mol III, F. des Dibydrochlorids 203°. — Verb. aus *N-Methyl-ac-tetrahydro-β-naphthylamin* u. III, F. des Dihydrochlorids 236°. — Zu Na-Alkoholatlsg. läßt man *Acetessigester*, dann *β-Dicyclohexylaminoäthylchlorid* (2 Stdn., 80°), dest. nach Zugabe von HCl mit W.-Dampf u. kocht den Rückstand mit (mit Eg. gelinde 24 Stdn. Durch K_2CO_3 scheidet man *1-Dicyclohexylaminopentan-4-on* ab (Kp., 158—165°), das mit Ni u. H_2 in *1-Dicyclohexylaminopentan-4-ol* (Kp., 167 bis 173°) übergeht; hieraus *1-Dicyclohexylaminopentylchlorid-4*, das mit II das *1-(1'-Dicyclohexylaminopentyl-4')-pyridon-2-imid* liefert, F. des Dihydrochlorids 233°. — Aus *p-Methylcyclohexylbromid* u. *Aminoäthanol* in Ggw. von K_2CO_3 (5 Stdn., 160°) wird *Di-p-methylcyclohexylaminoäthanol* erhalten (Kp., 165°); daraus das Chlorid, das mit II das *Di-p-methylcyclohexylaminoäthylpyridon-2-imid* liefert, F. des Dihydrochlorids 256°. — Weiter sind genannt: *1-Dicyclohexylaminoäthyl-5-oxypyridon-2-imid*, F. des Dihydrochlorids 232°. — *1-Dicyclohexylaminoäthyl-5-äthoxy-pyridon-2-imid*, F. des Dihydrochlorids 208°. Die Verbb. sind therapeut. wirksam. (D. R. P. 593 192 Kl. 12p vom 21/4. 1931, ausg. 8/3. 1934. Zus. zu D. R. P. 586 802; C. 1933. II. 4355. — E. P. 404 674 vom 19/7. 1932, ausg. 15/2. 1934. Zus. zu E. P. 377 255; 1933. I. 262.) ALTPET.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Schönhöfer und Hans Henecke, Wuppertal-Elberfeld), *Darstellung von quaternären Abkömmlingen heterocyclischer Stickstoffverbindungen*, dad. gek., 1. daß man nach an sich üblichen Methoden in heterocycl. oder aromat.-heterocycl. Aminoverbb. einerseits den cycl. gebundenen N quaternär macht u. andererseits die Aminogruppe mittels des Kohlen-säure-, Thiokohlensäure- oder eines Schwefelsäurerestes amidartig mit einem substituierten aromat. oder mit einem heterocycl. bzw. aromat.-heterocycl. Ring un-mittelbar verknüpft. — 3 weitere Ansprüche. — Man versetzt z. B. eine alkoh. Lsg. von *6-Aminochinolin* (I) mit K_2CO_3 u. dann langsam mit *m-Nitro-p-toluychlorid* (II). Das erhaltene *6-(m-Nitro-p-toluylamino)-chinolin* (F. 214°) wird in Nitrobenzol oder Chlorbenzol mit *Dimethylsulfat* (1 Stde., 120°) zur quaternären Verb. (F. 203—204°) umgesetzt, die in h. wss. Lsg. mit NaCl das entsprechende Chlorid vom F. 260,5° liefert u. die bei Red. mit Fe u. Eg. in die m-Aminoverb. vom F. 269—271° (als Hydrochlorid des Chlorids) übergeht. — Weiter sind beschrieben: *6-(m-Amino-p-toluylamino)-chinolin* (III), F. 209°, entsprechende *6-m-Acetylaminoverb.*, F. 235°, daraus quaternäre Methylsulfatverb., F. 233—235°, daraus mit NaCl das Chlorid, F. 264—266°. — *7-(m-Nitro-p-toluylamino)-methylchinoliniummethylsulfat*, F. 210°, entsprechendes Chlorid, F. 234—235°. — *3-(m-Nitro-p-toluylamino)-methylchinaldiniummethylsulfat*, F. 178°, entsprechendes Chlorid, F. 145—147°. — *6-(m-Nitro-p-toluylamino)-äthylchinolinium-p-toluolsulfonat*, F. 216—218°. — *6-(m-Nitro-p-toluylamino)-β-oxopropylchinoliniumchlorid*, F. 233°. — *6-(m-Nitrobenzoylamino)-chinolin*, F. 204°; daraus quaternäre CH_3Cl -Verb., F. 250—251°. — Prod. aus I u. *o-Brom-p-chlorbenzoylchlorid* (Öl, Kp., 109°) hat F. 246 bis 248°, daraus Methylsulfatverb., F. 245—246°. — Prod. aus I u. *o-Phenoxy-p-chlorbenzoylchlorid* (F. 88—90°) hat F. 171°, daraus Methylsulfatverb., F. 221°. — Prod. aus I u. *p-n-Butyloxybenzoylchlorid* (Kp., 152—154°) hat F. 154°, daraus Methylsulfatverb., F. 195°. — Prod. aus I u. *4-Nitrotoluol-2-sulfochlorid* hat F. 230—231°, hieraus Methylsulfatverb., F. 239—241°. — Aus *6-(m-Amino-p-toluylamino)-methyl-*

chinoliniumchlorid-hydrochlorid u. *m*-Chlorbenzoylchlorid entsteht 6-[*m*-(*m*'-Chlorbenzoylamino)-*p*-toluylamino]-methylchinoliniumchlorid, F. 254°. — Prod. aus 5-Aminoisochinolin u. II hat F. 191°, daraus Methylsulfatverb., F. 228—229°. — Prod. aus *Bz*-Amino-*o*-phenanthrolin u. II, F. 273—274°; daraus Methylsulfatverb., F. 227—228°. — Aus III u. COCl₂ in Ggw. von Na-Acetat, in Eg., entsteht der *symm.* Harnstoff, F. 254 bis 256°, daraus Methylsulfatverb. vom F. 260°, daraus CH₃Cl-Verb., oberhalb 250° zers. — Aus I u. 2-Methylchinolin-4-carbonsäureäthylester (8 Stdn., 150—180°, offenes Gefäß, zum Schluß kurze Zeit auf 180° Badtemp. im Hochvakuum) entsteht das entsprechende Amid vom F. 275° (zers.), daraus Methylsulfatverb., graues Pulver, daraus *Bis*-chloromethylat, F. 232°. — Prod. aus 2-Aminochinolin u. II, Methylsulfatverb., F. 215°. — Prod. aus *Phthalsäureanhydrid* u. I, 6-*o*-Carboxybenzoylaminochinolin, F. 227° (neben 6-Chinolyphthalimid, F. 225° in K₂CO₃ unl. im Gegensatz zur vorgenannten Verb., Methylsulfatverb., F. 243°), Methylsulfatverb., F. 268—270°. — Aus 3-Amino-4-methoxyppyridin (F. 83°) u. II das 3-(*m*-Nitro-*p*-toluylamino)-4-methoxyppyridin, F. 184 bis 185°, daraus Methylsulfatverb., die unmittelbar mit alkoh. HCl in das Chlorid vom F. 167° übergeht. — Die Verbb. sind gegen *Blutparasiten* wirksam. — Hiermit ident. ist E. P. 390831; C. 1933. II, 3457. (D. R. P. 590 239 Kl. 12p vom 19/8. 1931, ausg. 28/12. 1933. Ind. P. 19 087 vom 25/7. 1932, ausg. 26/8. 1933.) ALTPETER.

Asa Akt.-Ges. Chemische Fabrik, Deutschland, Herstellung von Isochinolin-abkömmlingen. Man läßt in vorzugsweise halogenierten KW-stoffen auf β -Dialkoxyphenyl- β -methoxyäthylamide von Trialkylgallussäuren höchstens die 4-fache Menge der theoret. benötigten Kondensationsmittel in der Siedehitze tropfenweise einwirken. — So erhält man aus dem β -(3',4'-Dimethoxyphenyl)- β -methoxyäthylamid der 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure in Toluol mit SiCl₄ das 1-(3',4',5'-Trimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxyisochinolin, Hydrochlorid F. 217° (zers.). — Entsprechend läßt sich die 3',4',5'-Triäthoxyverb., Hydrochlorid F. 199—200°, ferner auch 1-(3',4',5'-Triäthoxyphenyl)-6,7-methyldioxyisochinolin, Hydrochlorid F. 283—285° erhalten. Die Rk. gelingt auch mit POCl₃, Thionylchlorid. Die Prodd. sind wirksamer als Papaverin. (F. P. 760 825 vom 29/8. 1933, ausg. 3/3. 1934. D. Prior. 29/8. 1932.) ALTPETER.

Allen & Hanburys Ltd., Norman Evers und Cyril Jack Eastland, London, England, Präparate aus Schilddrüsen. Man erwärmt frische zerkleinerte Drüsen mit 20/100 ig. NaOH auf 40—45° u. hält auf dieser Temp. 5 Minuten. Dann setzt man etwas Toluol zu, stellt 24 Stdn. auf 37° ein, entfernt das Fett, bringt den p_H auf 4,8 mit H₂SO₄, filtriert u. versetzt das Filtrat mit A. Die filtrierte Lsg. wird im Vakuum eingengt; der Rückstand wird auf die gewünschte Konz., z. B. 1 ccm = 2 g Drüse, eingestellt. (E. P. 402 433 vom 4/3. 1932, ausg. 28/12. 1933.) ALTPETER.

Laboratoires Français de Chimiotherapie, Georges Sandulesco und André Girard, Frankreich, Trennung des Equilenins von anderen kristallisierten Hormonen. Der Inhalt der Patentschrift ist bereits in C. 1933. I. 1798 u. 2423 referiert. Nachzutragen ist, daß außer Pikrinsäure auch 2,4,6-Trinitroresorcin als Fällungsmittel brauchbar ist. (F. P. 761 871 vom 24/12. 1932, ausg. 29/3. 1934.) ALTPETER.

G. Analyse. Laboratorium.

W. Świetosławski, Über ein Universalebullioskop und seine Anwendung. (Vgl. C. 1933. II. 1554.) Der App. (Abb. im Original) besteht aus einem Differential-ebullioskop u. einem Kühler, an dessen Ende sich ebenfalls ein Behälter für das Thermometer befindet: so kann man den Kp. u. den Kondensationspunkt der ersten u. der letzten Fraktion bestimmen. Man kann ferner kleine Mengen der Fl. abdestillieren u. auffangen. Eine Fl. kann als rein betrachtet werden, wenn Kp. u. erster Kondensationspunkt nur um 0,001—0,002°, Kp. u. letzter Kondensationspunkt um 0,01—0,02° auseinanderliegen. Die Reinheit einer gel. Substanz bzw. ihren Geh. an einer flüchtigen Verunreinigung, wie W., kann man durch Auflösen in einer reinen Fl. u. Messen der drei obigen Tempp. sehr genau bestimmen; ferner die genaue Zus. der azeotropen Mischung, bei der die drei Tempp. ident. sind, bzw. aus der Temp.-Verbiegung die Konz. einer Verunreinigung. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1933. 177—81. Warschau, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

W. Świetosławski, Über die Anwendung des Ebullioskops zur genauen Bestimmung der Veresterungskonstanten. (Roczniki Chem. 14. 98—104. 15/3. 1934. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. physik. Chemie. — C. 1933. II. 2632.) R. K. MÜLLER.

R. Beutner, M. Caplan und W. M. Loehr, *Die Natur der angeblichen Molekularsiebmembranen*. Kolloidum reagiert durch Oberflächenrk. beim Schütteln mit Salzlsgg., z. B. NaCl-Lsg., unter Bldg. einer Na-Verb. der Nitrocellulose u. Freiwerden von HCl. Die Potentialdifferenz einer CaCl₂-Lsg. hängt von den geringen Spuren HCl ab, die durch Rk. an der Grenzfläche entstehen u. von der Geschwindigkeit, mit der diese entfernt werden; der Verdünnungseffekt bei CaCl₂-Lsgg. an Kolloidum ist daher sehr variabel. — Die Ergebnisse sind schwer zu vereinen mit der Theorie von MICHAELIS, wonach Kolloidum indifferent ist u. Potentialdifferenzen bei Veränderung der Konz. durch verschiedene Ionenbeweglichkeit in den Poren hervorgerufen werden, indem die Poren als Ionensiebe wirken. Chem. Rkk. an der Phasengrenze müssen dagegen die beobachteten EKK. am Kolloidiumfilm u. ihre Veränderung mit der Salzkonz. verursachen. (J. biol. Chemistry 101. 391—400. 1933. Univ. of Louisville.) KRÜGER.

Eugene W. Blank, *Gas-Flüssigkeitsmischer*. Die schnellste u. vollständigste Durchmischung der 2 Phasen Gas-Fl. erhält man, wenn man das Gas durch einen mit mehreren Löchern versehenen Rührer, der in die Fl. taucht, schickt. Ndd. dürfen hierbei nicht entstehen. (J. chem. Educat. 11. 249. April 1934. Jersey City, N. J., Colgate-Palmolive-Pect Co.) ECKSTEIN.

E. A. Müller, *Kontinuierliche Förderung und Messung kleinster Gasmengen*. Eine Anordnung aus Glas u. Hg wird beschrieben, die eine kontinuierliche, regulierbare Förderung u. Messung von Gasmengen zwischen 0,1 u. 15 ccm/Min. mit einer Genauigkeit von 0,1% ermöglicht. (Z. techn. Physik 15. 52—54. 1934. Dortmund-Münster, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) SKALIKS.

A. Schubnikow, *Selbstschreibendes Pendelsklerometer*. Das von KUSNEZOW angegebene u. später verschiedentlich verbesserte Pendelsklerometer (vgl. REHBINDER u. KALINOWSKAJA, C. 1933. II. 3402) wird mit einer selbstschreibenden Vorr. versehen. In das Pendel wird eine Linse eingesetzt, welche die Lichtstrahlen einer Punkt-lampe auf einer photograph. Platte sammelt. Die Platte wird gleichmäßig in einer Richtung bewegt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 87. 499—502. April 1934. Leningrad. Inst. f. Geochemie, Krystallographie u. Mineralogie d. Akad. d. Wiss.) SKALIKS.

Horst Teichmann, *Das Thyatron als α -Teilchenzähler*. Die Zählung von α -Teilchen läuft prakt. auf eine Zählung von Spannungs- bzw. Stromimpulsen hinaus, weil über die Zwischenapparatur: Ionisationskammer bzw. GEIGERScher Spitzenzähler-Verstärker jedes eintreffende Teilchen einen elektr. Impuls auslöst. Nach Angabe mehrerer Anordnungen verschiedener Autoren zur Steigerung der Zählgeschwindigkeit gibt Vf. eine Schaltung an, die eine große Steigerung der Zählgeschwindigkeit unter Verwendung möglichst weniger Thyatrons gewährleistet. Der Grundgedanke ist, die mit den elektr. Impulsen eintreffende elektr. Ladung zu akkumulieren u. durch sie beim Erreichen eines bestimmten Betrages ein Thyatron zum Ansprechen zu bringen. Einzelheiten der Schaltung, sowie der Zählvorgang werden näher beschrieben. (Physik. Z. 35. 299—301. 1/4. 1934. Dresden, Techn. Hochsch.) G. SCHMIDT.

Virgilio Lucas, *Über die Ausdehnung der jodometrischen Methode auf die Bestimmung der Säuren im allgemeinen*. Beschreibung der titrimetr. Best. von Säuren unter Anwendung von Jodid-Jodatgemisch. (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. 14. 442 bis 449. Okt. 1933.) WILLSTAEDT.

A. Salmony, *Die wichtigsten Apparaturen zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. (Kunstseide 16. 114—17. April 1934. Berlin. — C. 1934. I. 1356.) SÜV.

Fritz Lieneweg, *Messen der Feuchtigkeit in Gasen und festen Stoffen*. Übersicht über die verschiedenen physikal. u. chem. Meßverf.; Anhaltspunkte für ihren Gebrauch. (Maschinenbau. Der Betrieb 13. 7—10. Jan. 1934. Berlin-Siemensstadt.) R. K. MÜ.

Elemente und anorganische Verbindungen.

N. I. Tscherschkow, *Analyse von Silicaten, die Kieselsäure, Eisenoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd enthalten*. Es wird nachstehende Schnellmethode zur Ausführung von Silicatanalysen angegeben: I. SiO₂-Best.: 0,3—0,5 g werden mit der 6-fachen Menge Soda geschmolzen, mit W. ausgelaugt, mit HCl angesäuert u. zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit 100—150 ccm h. W. aufgenommen u. gekocht. Das abgeschiedene SiO₂ wird nach gründlichem Waschen gegläht u. gewogen. — II. Best. von Fe₂O₃, CaO u. MgO: 1 g der Einwaage werden nach dem Anfeuchten mit W. u. Zusatz von einigen Tropfen H₂SO₄ mit 10 ccm 40%ig. HF vorsichtig im Pt-Tiegel bis zum Auftreten von SO₂-Dämpfen erhitzt. Der Rückstand

wird darauf mit HCl behandelt, die Lsg. filtriert u. der Nd. gut ausgewaschen. Der Rest wird darauf nochmals wie oben behandelt. Die Filtrate werden dann auf 500 ccm verdünnt u. darauf mit der Pipette einzelne Portionen zur Best. von Fe_2O_3 , CaO u. MgO entnommen. (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1932. Nr. 1. 32 bis 34.)

KLEVER.

R. Castro, *Stand und Verwendungsmöglichkeiten der Verfahren zur Analyse und Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse in Eisenlegierungen*. Vf. bespricht die Verff. zur Best. des Gesamt- O_2 im Eisen durch H u. C u. beschreibt dabei insbesondere die Apparatur, wie sie sich für die Red. mit C nach den verschiedenen, bisher ausgeführten Arbeiten als zweckmäßig erwiesen hat (Ofen, Gaspumpe, Analysator usw.). Ferner gibt er einen Überblick über die Verff. zur direkten Best. der Einschlüsse durch Auflösen des Stahls in Säuren, Halogenen, Elektrolyten. (Chim. et Ind. 31. 514—21. März 1934.)

WENTRUP.

C. Mayr, *Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumhydroxyd und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks von Aluminium*. Widerlegung der Annahme von FRERS (C. 1934. I. 423. 1221), daß die für die Fällung des Zn als Sulfid so wichtige $[\text{H}^+]$ früher nicht genau genug bestimmt worden sei. (Vgl. FALES u. WARE, C. 1919. IV. 992; JEFFREYS u. SWIFT, C. 1932. II. 2212; MAYR, C. 1933. I. 2846). (Z. analyt. Chem. 96. 273—74. 1934.)

ECKSTEIN.

K. Woynoff, *Über einige Reaktionen mit Vanadiumchlorid*. VCl_3 gibt mit Salicylsäure u. mit Mekonsäure charakterist. Farbrrk.: mit Salicylsäure (1g in 6l W.) amethyst-violette Färbung (Unterschied gegen Fe: keine Fällung); mit Mekonsäure rote Färbung (in Verdünnung 1:10 000 blaßrosa). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 554. 11/4. 1934. Varna, Handelsschule. Chem. Lab.)

LORENZ.

A. S. Komarowski und N. S. Poluektow, *Über zwei neue empfindliche Reaktionen auf Vanadium*. 1. *Nachweis mittels Phosphormolybdänsäure*. Bei Anwesenheit von 4-wertigem V läßt sich dasselbe mittels Phosphormolybdänsäure u. nachträglichem Zusatz von NH_4OH oder KOH nach der Tüpfelmethode nachweisen. Es entsteht dabei Molybdänblau. Das nachweisbare Minimum beträgt 0,41 γ V (Konz. = 1:92700). Ce (III), Co (II), Sn (II) u. Sb (III) dürfen nicht zugegen sein. Liegt das V in der 5-wertigen Form vor, so muß es vorher mittels Oxalsäure reduziert werden. Obwohl Fe (III) nicht durch Oxalsäure reduziert wird, stört es infolge der Bldg. von Hydroxyd, so daß sich empfiehlt, das Fe vorher zu entfernen. Chromsäure muß gleichfalls abgeschieden werden.

2. *Nachweis mittels o-Oxychinolin*. In einem Porzellanschälchen wird ein Tropfen einer neutralen oder schwachsauren Lsg. der zu untersuchenden Lsg. mit einigen Kryställchen Na-Tartrat vermischt u. auf kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Zur noch h. Lsg. wird ein Tropfen einer essigsauren o-Oxychinolinlg. zugesetzt. Bei Ggw. von V tritt ein schwarzer Nd. oder eine Trübung auf. Die Empfindlichkeit der Probe beträgt 0,27 γ V, was einer Konz. von 1:148000 entspricht. Bei Ggw. von Fe (III) ist die Lsg. vorher mit Alkalilauge zur Abscheidung des Fe zu behandeln. — Nach dieser Methode läßt sich das V auch in Mineralien u. Erzen wie folgt nachweisen: Schmelzen des Minerals mit NaOH in Ggw. von KNO_3 oder Na_2O_2 . Die Schmelze wird mit W. ausgelaugt u. mit festem NH_4Cl zers. Die Lsg. wird vom Nd. abfiltriert, so daß sich im Filtrat nur noch Vanadat, Wolframat, Molybdät u. Chromat befinden. Größere Chromatmengen müssen vorher durch eine schwach salpetersaure $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. abgeschieden werden. Das Bleivanadat bleibt in der Lsg. u. wird wie oben bestimmt. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] 2. Nr. 4. 43—45. 1933.)

KLEVER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hans Polster, *Eine neue Mikrozuckerbestimmungsmethode durch manometrische Bestimmung der Gärungskohlensäure nach Warburg*. Bei bestimmten Pflanzen (*Rheum hybridum*, *Begonia semperflorens*, *Sedum spectabile* u. a.) liefern Red.-Zuckerbest. nach HAGEDORN-JENSEN irreführende Ergebnisse, vor allem, weil beträchtliche Mengen reduzierender Nichtzucker vorhanden sind. Daher sind Vergärungsmethoden vorzuziehen. Die Verwendung von H_2O an Stelle von Phosphatpuffer zur Aufschwemmung der Hefe steigerte die Ausbeute auf 97—99%, jedoch nur, wenn die Hefeatmung vollkommen unterdrückt wurde. Dies gelang mit einem Gasgemisch von $\text{N}_2 + 5\% \text{CO}_2$. Die Gärungskohlensäure wurde manometr. bestimmt. Es konnten noch Zuckermengen von 0,2 mg/1 ccm quantitativ bestimmt werden. (Z. wiss. Biol. Abt. F. Planta Arch. wiss. Bot. 21. 699—700. 8/3. 1934. Leipzig, Univ.)

TAUBÖCK.

Gerhard Kerstan, *Eine Methode zur Bestimmung des Glucosidzuckers und der übrigen Kohlehydrate in Pflanzen, besonders in *Asculus* und *Salix**. (Vgl. C. 1934. I. 3755.) Reduktionsmethoden können zur Best. von Kohlehydraten in Pflanzenextrakten nicht ohne weiteres verwendet werden. Die hauptsächlichste Fehlerquelle sind nicht-zuckerartige, reduzierende Substanzen. Der Reduktionswert dieser Substanzen kann bisweilen den größten Teil des Gesamtreduktionswertes ausmachen. Die Fehler ließen sich durch Kohlefiltration u. Vergärung weitgehend verringern. Das Filtrieren über Kohle erwies sich als ein wichtiges Mittel zur Trennung einzelner Zuckerarten. Durch die völlige Adsorption der Glucoside u. der Maltose lassen sich die Monosen einwandfrei bestimmen. Eine Best. des Zuckeranteils verschiedener Glucoside, besonders von *Asculin* u. *Salicin*, wurde nach Emulsinhydrolyse u. Entfernen der Aglucone durch Kohle ermöglicht. Die Maltose kann von der Kohle mit Ä. eluiert u. im Eluat bestimmt werden. Die Notwendigkeit der Best. der Restred. (Reduktionswert der nichtzuckerartigen Substanzen) wird durch umfangreiches Versuchsmaterial erwiesen. (Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 21. 657—76. 8/3. 1934. Leipzig, Univ.) TAURÖCK.

J. Fialkow und S. Babitsch, *Zur Bestimmung von Alkaloiden nach der Methode von E. Schüle und F. Szeghő*. Beschreibung u. günstige Beurteilung des C. 1932. I. 1694 ref. Verf. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promy-schlennost] 1933. 148—49.) DEGENER.

W. H. Lillard, *Genauigkeit und Zeitersparnis bei der Proteinbestimmung* Empfohlen wird Abwägung der Probe auf N-freiem Filtrierpapier u. Einführung in den KJELDAHL-Kolben in eingerollter Form. (Chemist-Analyst 22. Nr. 4. 7. 1933.) GD.

F. Rappaport und G. Geiger, *Mikromethoden zur Bestimmung von Eiweiß und seiner Fraktionen im Serum und Plasma ohne Destillation*. In Anlehnung an eine von Vff. früher angegebene Hypobromitmethode zur Best. des Rest-N im Blut ohne Dest. wurden Mikromethoden ausgearbeitet, die es gestatten, die einzelnen Eiweißfraktionen des Blutes mit großer Genauigkeit in 0,1—0,2 ccm Serum, Nativplasma oder Citratplasma zu bestimmen. Die Veraschung erfolgt mit Phosphormolybdän- H_2SO_4 , der Rückstand wird neutralisiert u. in eine gemessene Menge einer eingestellten Hypobromitlg. gebracht, der Überschuß an Hypobromit, der nicht durch NH_3 -N verbraucht wurde, wird mit Thiosulfatjodomet. ermittelt. Einzelheiten des Verf. zur Best. des Gesamt-N, von Fibrinogen u. von Albumin u. Globulinen werden angegeben. (Klin. Wschr. 13. 563—64. 14/4. 1934. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) FRANK.

L. Heilmeyer und H. Toop, *Klinische Farbmessungen*. XII. Mitt. *Die spektrophotometrische Farbstoffanalyse des Bluteserums mit besonderer Berücksichtigung des Bilirubin- und Carotinspektrums*. (IX. vgl. C. 1931. I. 324.) Mit dem KÖNIG-MARTENSschen Spektrophotometer wurde in n. u. pathol. Seren als hauptsächlichster gelber Farbstoff *Bilirubin* aus dem Absorptionsverlauf identifiziert. Das Absorptionsmaximum liegt bei 460 μ . — Außer Spuren von *Hämoglobin* ist noch ein unbekannter gelber Farbstoff nachweisbar. Ferner wurden karotinoide Farbstoffe erkannt. — Hämaturikterus ist sehr selten. (Z. ges. exp. Med. 80. 603—32. Jena, Med. Univ.-Klinik.) F. MÜLLER.

A. A. Christman und Sarah Ravwitch, *Die Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin*. Da nach der Methode von BENEDICT u. FRANKE bei der Harnsäurebest. Amino-N Fehler bis zu 30—40% verursachen kann, die auch durch die Menge des zur Analyse verwandten Urins mitbedingt werden, schlagen Vff. vor, chem. reines NaCN zu verwenden, das mit wasserfreier Na_2CO_3 zusammen gel. wird. Für Forschungszwecke sollte immer die Harnsäure nach BENEDICT u. HITCHCOCK mit ammoniakal. Ag-Mg-Lsg. ausgefällt werden, wodurch höherer Geh. an reduzierenden Zuckern u. Polyphenolen als Fehlerquelle ausgeschaltet wird. (J. biol. Chemistry 95. 115—26. Ann Arbor, Med. School, Univ. of Michigan.) CH. SCHMIDT.

H. C. Lindholm Kurtzhals, *Pharmacopoea Danica Editio 8*. Krit. Besprechung. Über Einzelheiten vgl. Original. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 11. 65—73. 1/3. 1934.) GROSZFELD.

François Martin, *Über das Natriumkakodylat. Kritische Versuche über einige seiner im Codex von 1908 stehenden Reaktionen*. Die widersprechenden Angaben der verschiedenen Arzneibücher bzgl. Neutralität der wss. Lsg. des dimethylarsinsäuren Na u. Rkk. zum Nachweise des monomethylarsinsäuren Na (Monosalz) wurden nachgeprüft. Ergebnisse: Die Rk. gegen Phenolphthalein (Ph.) schwankt mit der Konz. des Salzes u. des Indicators. Das chem. neutrale Salz reagiert alkal. gegen Ph. Ein dem (französ.) Codex 1908 entsprechend ph.-neutrales Prod. enthält 3% freie

Dimethylarsinsäure. Die u. a. auch vom D. A.-B. 6 aufgenommene Rk. auf Monosalz mit CaCl_2 ist wenig empfindlich (keine Rk. bei $<1\%$). HgCl_2 ist ganz unbrauchbar. AgNO_3 ist nicht eindeutig (Cl^- , CO_3^{2-}) u. gibt mit chem. neutralem, ph.-alkal., monosalzfreiem Disalz ebenfalls Nd. Folgende Rk. (nach GOLSE) wird empfohlen: 1 g Na-Kakodylat k. mit 5 ccm verd. (1:3 Voll.) H_2SO_4 bis zur Lsg. schütteln, 2 Tropfen KJ-Lsg. (10 $\%$) zusetzen, vorsichtig durch Klopfen gegen die Gefäßwand mischen, bei Ggw. von 1 $\%$ Monosalz starker, 0,5 $\%$ geringer, 0,1 $\%$ noch sehr geringer, bei Abwesenheit von Monosalz kein Nd. (Bull. Sci. pharmacol. 41 (36). 21—28. Jan. 1934. Usines chim. Rhône Poulenc.)

DEGNER.

A. J. Lehman und **P. J. Hanzlik**, *Vergleich der Wirksamkeit einiger Digitalis-spezialitäten mittels der Taubenmethode*. Die Wirkungsstärke, gek. durch die minimale emet. u. letale Dosis für Tauben, von *Digitol*, *Digipoten*, *Dispert*, *Digitan*, *Digitaline*, *Digifortis*, *Digalen* u. *Digifolin* wurde mit der von Standardpräparaten vergleichend geprüft. Alle Digitalispräparate verursachen Erbrechen, unterscheiden sich aber zum Teil sowohl in der Wirkungsstärke wie in der Höhe der letalen Dosis beträchtlich voneinander. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 48. 151—60. 1933. San Francisco, Dep. Pharmacol., Stanford Univ., School Med.)

MAHN.

T. E. Wallis und **A. Hifny Saber**, *Die quantitative Bestimmung fremder Blätter in gepulverten Drogen*. Beschreibung eines Verf. zur Identifizierung u. Reinheitsprüfung von Blattdrogenpulvern. Einzelheiten im Original. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 6. 655—68. 1933. Pharmac. Soc. Great Britain, Pharmacognosy Research Lab.)

DEGNER.

F. Gstirner, *Die Bestimmung des ätherischen Öles in Kamillenblüten*. Die C. 1933. II. 2866 ref. Beobachtungen des Vf. bzgl. der aus zerkleinerten Kamillenblüten isolierbaren größeren Ölmenge (gegenüber ganzer Droge) beziehen sich auf *Matricaria Chamomilla*, u. sind daher mit den an *Anthemis nobilis* beobachteten gegenteiligen Ergebnissen KOFLEERS (l. c. zitiert) nicht vergleichbar. (Standesztg. dtsh. Apotheker [Dtsh. Apotheke] 48. 322. 1933.)

DEGNER.

Etablissements Maurice Houdaille, Levallois-Perret, Frankreich (Erfinder: Maurice Houdaille), *Thermostat* zur Best. der Expansion u. Kontraktion von Stoffen bei Temp.-Änderungen unter Verwendung von *Kautschuk* als Kontroll- u. Füllmedium. An die Kammer des Thermostaten ist ein weiter Rohransatz angebracht, in dem ein beweglicher Stempel sitzt, der die Expansion bzw. Kontraktion anzeigt. (Zeichnung.) (Aust. P. 10 254/1932 vom 22/11. 1932, ausg. 14/12. 1933.)

M. F. MÜLLER.

Akkumulator-Fabriksaktiebolaget Tudor, Stockholm (Erfinder: A. Isenburr), *Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten, insbesondere von Elektrolyten in Bleisammlern*. Der Schwimmer besteht aus einem Gemisch von Harz (Kolophonium) u. einem schweren Stoff, wie BaSO_4 , nebst Kunstwachs (Tetrachlornaphthalin). (Schwed. P. 73 726 vom 15/4. 1930, ausg. 1/3. 1932. D. Prior. 23/4. 1929.)

DREWS.

Carl Zeiss, übert. von: **Robert Richter**, Jena, *Halbschattenpolarimeter*, bestehend aus einem gleichschenkeligen Prisma aus Kalkspat oder auch Glas, an dessen geneigten Seitenflächen zwei Kalkspatprismen ange kittet sind. Die Kalkspatprismen sind so angeordnet, daß ihre Krystallachsen in zur Richtung des zu polarisierenden Lichtstrahls senkrechten Ebenen liegen u. in ihnen einen Winkel von mindestens 1 $^\circ$, den sogenannten Halbschattenwinkel, zueinander bilden. Das Licht wird so auf das Polarimeter gerichtet, daß nur seine äußeren Begrenzungsflächen außerhalb des Gesichtsfeldes des Beobachters liegen. (A. P. 1 936 953 vom 22/9. 1931, ausg. 28/11. 1933. D. Prior. 2/10. 1930.)

GEISZLER.

Willy Kordatzki, München, und **Peter Wulff**, Pullach bei München, *Vorrichtung zur p_H -Messung nach dem Kompensationsverfahren mit einem Spannungsteiler als Meßbrücke, gegen welche die Spannung des Elektrodensystems kompensiert wird*, 1. dad. gek., daß an den Enden des Spannungsteilers ein Normalelement liegt u. der Widerstand des Teiles so hoch ohmig ist, daß das Normalelement nicht infolge Polarisation seine Spannung ändert. — 4 weitere Ansprüche. Bei der in dieser Art aufgebauten Meßbrücke, über welcher die Spannung des Normalelementes liegt, entsprechen bestimmte, durch Schleifkontakte abgegriffene Intervalle einer bestimmten Spannung, ohne daß, wie bei den üblichen Kompensationsapp. nach POGGENDORF, eine Eichung notwendig ist, was eine Zeitersparnis bei der Messung u. eine Vereinfachung der Bedienung des App. bedingt. (D. R. P. 589 922 Kl. 21e vom 13/11. 1932, ausg. 20/12. 1933.)

GEISZL.

Alfred Uhl, Wien, *Vorrichtung und Elektrode zur Wasserstoffionenkonzentrationsmessung und zur elektrometrischen Titration*, dad. gek., daß der von einer Stromquelle

mit gleichbleibender Spannung (E) kommende Strom gleichzeitig in Parallelschaltung einerseits in Reihe geschaltete gleiche Widerstände (w) u. einen kleineren Widerstand (w') u. andererseits den mit einem Widerstand (F) in Reihe geschalteten Spannungsteiler (P) von gleicher Größe wie die Widerstände (w) u. nach der Vereinigung der beiden Zweige von gleichem Gesamtwiderstand einen Widerstand (w''), dessen Größe gleich dem halben Unterschied von (w) u. (w') ist u. untereinander gleiche Widerstände (w'''), welche halb so groß sind als die Widerstände (w), der Reihe nach durchläuft, wobei mittels der Kurbeln (K_1) u. (K_2) von den Kontakten der Widerstände (w) u. (w'') stufenweise u. von (P) stetig oder stufenweise eine veränderliche Spannung abgenommen u. damit die Spannung von der Meßelektrode (E') oder an einer zu dieser parallel geschalteten Prüfelektrode (E'') kompensiert wird. Dazu 2 weitere Ansprüche u. 1 Zeichnung. (Oe. P. 136 517 vom 14/4. 1932, ausg. 10/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. Kirschbaum, *Die Verstärkung durch Teilniederschlag von Zweistoffgemischen*. Zwischen den derzeitigen Ansichten über die Verstärkung durch Teilnd. von Zweistoffgemischen (Phasengleichgewicht des Kondensates mit dem darüberstehenden Dampf oder des Restdampfes mit der Rücklauffl.) bestehen Widersprüche. Vf. leitet eine Gleichung ab, die die Beziehung des Geh. A an leichter siedendem Bestandteil im Dampfkeren (a_0 in der Fl. an deren Oberfläche) u. dem Rücklaufverhältnis v wiedergibt:

$$\ln(v+1) = \int_{A=A_1}^{A=A_2} dA/(A-A_0) = J_2 - J_1,$$

wobei J_2 einen zu A_2 gehörigen Integralwert bedeutet usw. Verss. in verschiedenen Konz.-Gebieten u. mit verschiedenen Rücklaufverhältnissen ergeben zusammengehörige Werte von A_1 , A_2 u. v ; aus Hilfskurven (Gleichgewichtskurve, Integralkurve) können die Verstärkungskurven im Diagramm A_0 — A_1 ermittelt werden. Der Vergleich der theoret. Ergebnisse mit den von FISCHER (C. 1933. II. 1904) im System Bzl.-Toluol experimentell erhaltenen ergibt gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Praxis. (Chem. Fabrik 7. 109—11. 4/4. 1934. Karlsruhe.) R. K. MÜLLER.

Aktiebolaget Separator, Stockholm (Erfinder: **S. A. B. Dahlgren**), *Trennen von Flüssigkeiten mit verschiedenem spezifischem Gewicht, z. B. von Öl und Wasser*. Nachdem die leichtere Fl. im Trennraum von der schwereren Fl., sowie den schwereren Verunreinigungen getrennt ist, wird sie in einen oder mehrere Kanäle mit einem Niveau eingeleitet, das in großem Abstand vom Grenzniveau zwischen den einzelnen schweren Fl. im Trennraum liegt. Die leichtere Fl. wird durch diese Kanäle zum Grenzniveau in einen mit dem Fl.-Verschluß kommunizierenden Raum geleitet u. dort von neuem zum Passieren der schwereren Fl. gezwungen. Nach dem Trennen der Fl. gelangt die leichtere über einen fest angeordneten Überlauf auf ein Niveau zwischen dem Ablauf für die schwerere Fl. u. einem von der leichteren Fl. im Trennraum eingenommenen freien Niveau. Auf diese Weise wird das Grenzniveau in einem bestimmten, von den DD. der Fl. abhängigen Verhältnis eingehalten. Außerdem bleibt ein großer Trennraum aufrecht erhalten. Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. wird beschrieben. (Schwed. P. 74 589 vom 3/7. 1929, ausg. 21/6. 1932.) DREWS.

Standard Brands Inc., Dover, Del., übert. von: **Stephen Józsa**, New York, N. Y., V. St. A., *Reinigung fester Chemikalien*. Der verunreinigte Stoff wird in einem Lösungsm. gel. Die Lsg. wird einem zweiten Lösungsm., in welchem der verunreinigte Stoff unl. ist, die Verunreinigung u. das erste Lösungsm. l. sind, zweckmäßig in feiner Verteilung u. unter Umrühren zugesetzt. Der Nd. wird von der Lsg. befreit u. getrocknet. Zur Reinigung von *Stearinsäure* von in W. l. Verunreinigungen dient seine 5%ig. alkoh. Lsg., die in W. eingetragen wird. Stearinsäure wird darauf bei 40° im Vakuum getrocknet. (A. P. 1 948 585 vom 24/10. 1929, ausg. 27/2. 1934.) MAAS.

Silica Gel Corp., Baltimore, Md., V. St. A., *Adsorption von Gasen und Dämpfen*. Zur Entfernung kondensierbarer Gase aus Gasgemischen werden diese durch ein Adsorptionsmittel geleitet, um dieses zu aktivieren, dann wird das Gemisch gekühlt, das Kondensat abgetrennt u. das Restgas durch ein weiteres Adsorptionsmittel geleitet.

Die Stellung der Adsorbentien wird period. umgeschaltet. Das Verf. dient insbesondere zum Entwässern von Gasen. Als Adsorptionsmittel wird z. B. Kieselsäuregel benutzt. (E. P. 402 479 vom 7/6. 1932, ausg. 28/12. 1933. A. Prior. 8/6. 1931.) HORN.

Pierre Schrub und Carlos Ankersmit, Frankreich, *Abscheiden von Stauben aus Gasen*. Die aus den Gasen abzuschneidenden Staube werden auf einer Vielheit kleiner senkrecht stehender, mit Fl. berieselter Kegel niedergeschlagen, indem die Gase den Spitzen dieser Kegel entgegenströmen. Die Kegel sind in mehreren Lagen reihenweise übereinander in einem Gehäuse derart angeordnet, daß zwischen je vier sich berührenden Kegeln der oberen Lage ein Kegel der unteren Lage zu liegen kommt. (F. P. 746 552 vom 29/11. 1932, ausg. 1/6. 1933.) E. WOLFF.

Sebastian Haller, Amberg, *Verfahren zur Verflüssigung eines Gases*, dad. gek., — 1. daß dieses Gas in einem Schlangenrohr, welches sich in einem mit fl. Gas von niedrigerem krit. Punkt gefüllten Verdampfer befindet, unter gleichzeitiger Verdampfung des fl. Gases verflüssigt wird, während die Verdampfungsprodd. des Gases von niedrigerem krit. Punkt durch einen Wärmeaustauscher, durch den Verdichter angesaugt, bei Kühlwassertemp. zusammengedrückt u. im Wärmeaustauscher durch die Verdampfungsprodd. auf ihre Verflüssigungstemp. abgekühlt, hierauf durch Entspannung im Drosselventil verflüssigt u. in den Verdampfer ausgegossen werden, um nach Verdampfung durch das zu verflüssigende Gas von höherem krit. Punkt den Kreislauf von neuem zu beginnen. 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 565 462 Kl. 17 g vom 17/11. 1931, ausg. 9/2. 1934.) JOHOW.

Edwin John Roberts Drake, Sydney, Australien, *Verfahren zum Verdampfen von Wasser aus Seewasser*, Rohwasser u. Laugen, bei dem das W. auf die krit. Temp. u. den krit. Druck erhitzt wird. Hierbei soll Trennung in festen Rückstand u. Dampf erfolgen. Durch Kondensation der Dämpfe wird *dest. W.* gewonnen. (Aust. P. 8268/1932 vom 14/7. 1932, ausg. 10/8. 1933.) JOHOW.

Joseph W. Harris, Washington, D. C., V. St. A., *Verfahren zum Verdampfen, Destillieren oder Konzentrieren von Flüssigkeiten*, bei dem durch frei fallende Flüssigkeitsströme ein elektr. Heizstrom geschickt wird, wobei W. von der freien Oberfläche der fließenden Fl. verdampft. (A. P. 1 932 405 vom 27/6. 1928, ausg. 31/10. 1933.) JOHOW.

Etablissements Hector Leurquin, Avennes, Belgien, *Beschleunigung chemischer Reaktionen*. Man läßt in geregelter u. kontinuierlicher Weise zwischen durch Wechselstrom gespeiste Elektroden die innige Mischung von Körpern passieren, zwischen denen eine chem. Rk. stattfinden soll. Man kann folgende Rkk. ausführen: Herst. von Ammonphosphaten aus Calciumphosphat und Ammonsulfat, Alkaliphosphat aus Calciumphosphat und Alkalisulfat, u. Alkalicarbonat aus Alkalichlorid u. Bleicarbonat. 1 Zeichnung. (Belg. P. 375 320 vom 29/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931.) HLOCH.

II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

Kehren, *Die Giftigkeit von Gasen und Dämpfen*. Die hauptsächlich in Betracht kommenden Schädigungen in Färbereien sind besprochen. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 166—68. 8/4. 1934. M.-Gladbach.) SÜVERN.

I. Hansen, *Giftgefahren des Benzins bei der chemischen Wäscherei*. Die Praxis bestätigt die in der medicin. Literatur mehrfach erwähnte Giftigkeit des Bzn. Eine Chemischwäscherei mit offenen Bzn.-Waschmaschinen kann also nicht als gewerbehygien. einwandfrei gelten. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 487—88. 1933.) BARZ.

Gabriel Bertrand, *Die Hygiene der Kunstseideindustrien*. Bei der Viscoseseideherst. mögliche Gesundheitsschädigungen oder Belästigungen der Umgebung sind besprochen. (Bull. Acad. Méd. 109. ([3] 97.) 221—23. 1933.) SÜVERN.

Robert A. Kehoe, Frederick Thamann und Jacob Cholak, *Eine Schätzung der Bleigefahren im Zusammenhange mit der Verteilung und Verwendung von tetraäthylbleihaltigem Gasolin*. (Vgl. C. 1933. II. 3306.) Nach Unters. an 101 Männern, die am stärksten u. längsten der Einw. von gebleitem Gasolin u. seinen Verbrennungsprodd. ausgesetzt waren, wurde in keinem Falle Anzeichen einer Pb-Aufnahme oder Vergiftung gefunden, auch nicht bei Unters. ihrer Ausscheidungen. Bei Arbeitern, die während einer 6-Monate-Periode mit der Haut gebleitem Gasolin stark ausgesetzt waren, war keine erhöhte Pb-Ausscheidung festzustellen. Hieraus folgt die Kleinheit einer Pb-Vergiftungsgefahr durch gebleites Gasolin. (J. of ind. Hyg. 16. 100—128. März 1934. Univ. of Cincinnati.) GROSZFELD.

Francis Warren und Stanley Francis Warren, Harrow, England, *Entflammbare Streifen*, die unter Spannung stehen u. zum Auslösen von Feuerlöscheinrichtungen verwendet werden, bestehend aus einem entflammbaren Teil u. einem nicht dehnbaren, verstärkenden Teil, z. B. aus einem zusammengesetzten Streifen von Celluloid u. Mg-Draht oder Band oder aus 2 Cu-Bändern, die in Celluloid eingebettet, bzw. mittels Celluloidlsg. verkittet sind oder aus einem mit Nitrocellulose getränkten Seidenfaden. (E. P. 395 734 vom 21/1. 1932, ausg. 17/8. 1933.) SARRE.

Etablissements Bouillon Frères, Frankreich, *Schaumfeuerlöschmittel*, bestehend aus den in üblicher Weise unter Verwendung von NaHCO₃ hergestellten Mitteln, denen etwa 25% des Vol. an unvollständig raffiniertem Glycerin zugesetzt sind. (F. P. 757 487 vom 22/9. 1932, ausg. 27/12. 1933.) M. F. MÜLLER.

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Etablissements Kuhlmann), Frankreich, *Erzeugung von Feuerlöschschaum*. Das schaubildende Material wird von dem Vakuum einer W.-Strahlpumpe in den W.-Strahl hineingesaugt, wobei eine kräftige Durchmischung u. Schaumbildung stattfindet. Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 760 482 vom 29/11. 1932, ausg. 23/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

Gerald M. Fisher, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Verhinderung der Korrosion durch Alaun- oder Al₂(SO₄)₃-Lösungen in Feuerlöschgeräten* aus Fe-Metall durch Zusatz von 1—10% Melasse. (A. P. 1 948 029 vom 20/2. 1933, ausg. 20/2. 1934.) M. F. M.

III. Elektrotechnik.

O. Gaertner, *Nutzeffekt (thermischer) der Röntgenstrahlenerzeugung, gemessen an einer Philips-Metallixröhre mit Wolframanode*. Für konstante Gleichspannung von 61—100 kV wird die Strahlung einer PHILIPS-Metallixröhre mit der absol. Thermosäule gemessen. Unter Berücksichtigung der Fensterabsorption ergibt sich für 100 kV ein Nutzeffekt von 0,37%, wenn man unter Annahme einer räumlich gleichmäßigen Strahlung auf beide Halbräume umrechnet. Die Stellung oberhalb etwa 1,0 Å ist hierbei nicht mitgemessen. — Eine Metroröhre von MÜLLER mit Strahlungskühlung ergibt bei 90 kV innerhalb der Meßfehler (wohl mehr zufällig) völlig gleiche Strahlungsenergie wie die Metallixröhre. Da diese beiden Röhren in bezug auf Konstruktion das Gegensätzlichsste sind, was es zur Zeit gibt, so müssen die von anderen Beobachtern gefundenen großen Unterschiede im Nutzeffekt von zunächst ungeklärten Ursachen herrühren. (Z. techn. Physik 15. 59—62. 1934. Bonn, Röntgenforsch.-Inst.) SKAL.

E. Bornand und H. A. Schlaepfer, Genf, *Elektrischer Lichtbogenofen zur Bearbeitung von Metallen und Legierungen in flüssigem Zustand*, gek. durch eine oder mehrere Elektroden u. durch einen feuerfesten isolierenden Körper, der die Elektroden umgibt u. in vertikaler Richtung in bezug auf letztere u. die Ofenwandungen verschiebbar angeordnet ist u. in das Bad zum Umrühren der verschiedenen Bestandteile eingesenkt werden kann. — Als feuerfestes Material wird ein Gemisch von Magnesia mit Na-Silicat oder MgCl₂ angegeben. — Hierzu vgl. N. P. 49293; C. 1933. II. 1563. (Schwed. P. 74 137 vom 20/2. 1930, ausg. 26/4. 1932. F. Prior. 27/3. 1929.) DREWS.

Ajax Electrothermic Corp., Trenton, N. J., V. St. A. (Erfinder: E. F. Northrup), *Elektrischer Induktionsofen*. Die Ofenkammer ist innerhalb einer Induktionsspule angebracht. Die Induktionsspule ist beträchtlich nach unten verlängert. Der Raum, der innerhalb der Induktionsspule unter dem Boden der Ofenkammer gebildet wird, ist in der Hauptsache von einem Kern aus magnet. Material ausgefüllt. Die Wärmeverluste der Spule sollen auf diese Weise vermindert werden. — Hierzu vgl. N. P. 49423; C. 1933. II. 1750. (Schwed. P. 74 508 vom 16/11. 1928, ausg. 14/6. 1932. A. Prior. 2/8. 1928.) DREWS.

Soc. Electro-Cable und Maurice Joseph Delsaux, Frankreich, *Elektrisches Hochspannungskabel*. Der Bleimantel ist ohne Anwendung eines Füllmittels auf die isolierten Adern des Kabels aufgepreßt. Weil das Kabel die Wärme leichter abgibt, wie die üblichen Bleikabel, kann es höher belastet werden. Außerdem ist es leichter wie diese. Wenn das Kabel mit Fl. oder Gasen gekühlt werden soll, dann schließt man es in einem Bleirohr ein u. leitet das Kühlmittel durch den gebildeten Zwischenraum. (F. P. 757 489 vom 22/9. 1932, ausg. 27/12. 1933.) GEISLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Isoliermassen*. Als Unterlage für einen Lack, der als Isolationsmittel dienen soll, wird mercerisierte Baumwolle

genommen. Der Lack kann aus Celluloseestern, gemischt mit Buttersäure, einer höheren Fettsäure, Mineralöl, Aceton u. Bzn. bestehen. (Belg. P. 373 909 vom 3/10. 1930, Auszug veröff. 24/4. 1931. D. Prior. 14/10. 1929.) HLOCH.

International India Rubber Co., übert. von: **Harold D. Rice**, Bristol, Rhode Island, *Isolierstoff* auf Gummigrundlage für elektr. Leiter. Kautschukmilch oder eine andere wss. Suspension von Gummi, die hohe Gehh. an wasserlöslichen Verunreinigungen besitzen, werden nach bekannten Verff., z. B. durch Dialyse, gereinigt. Den gereinigten Prodd., die höchstens 5, vorzugsweise höchstens 3%₀ an Verunreinigungen enthalten sollen, werden Vulkanisierungsmittel u., falls erforderlich, Füllstoffe zugesetzt. Der gegebenenfalls verzinnte u. mit einem Faserstoff umkleidete Leiter wird durch die M. gezogen u. dann getrocknet. Der hohes elektr. Isoliervermögen besitzende Überzug ist zäh, biegsam u. verschleißfest. Auch bei längerem Lagern tritt keine Verschlechterung dieser guten Eigg. ein. (A. P. 1 936 994 vom 5/8. 1931, ausg. 28/11. 1933.) GEISZLER.

Johnson and Phillips Ltd., Albert Periam Pyne, London, und **Tom Bond Parker**, Orpington, England, *Isolierung für elektrische Kabel*. Die Papierisolierung des Kabels wird mit chloriertem Naphthalin getränkt. Bei einer Erhitzung des Kabels entwickelt das Tränkungsmedium Gase, die eine Verbrennung des Papiers nicht zulassen. Gleichzeitig verhindert es das Anfressen des Überzugs durch Ratten u. Termiten. (E. P. 400 235 vom 17/3. 1932, ausg. 16/11. 1933.) GEISZLER.

A. C. Spark Plug Co., übert. von: **Hector Rabezana**, Flint, und **Ora S. Duffendack**, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Elektroden für Zündkerzen*. Zur Herabsetzung der Spannung, bei der der Funke in der Kerze zwischen den Elektroden überspringt, stellt man diese aus einer Legierung her, die aus 0,04—0,1% Ca, etwa 2% Mn, höchstens 0,1% Mg, Rest Ni besteht. Infolge seiner hohen Elektronenemission kann der Werkstoff auch zur Herst. von Kathoden in Entladungsröhren dienen. Für diese Zwecke wird der Ca-Geh. der Legierung zweckmäßig erhöht. Das Ni kann in diesem Fall auch durch Co ersetzt sein. (A. P. 1 943 027 vom 2/3. 1931, ausg. 9/1. 1934. E. Prior. 11/10. 1928.) GEISZLER.

C. F. Judd, Brüssel, *Akkumulatorenplatten*. Man mischt zu den Bleioxyden, die die Platten bedecken, eine Mischung aus Schwefelblume u. NaOH, die vor dem Zusammenmischen erhitzt wird, aber bereits erkaltet ist. (Belg. P. 374 748 vom 6/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931.) HLOCH.

G. F. Judd und **J. Carlier**, London, England, *Akkumulatorenplatten*. Eine Mischung von Schwefelblume u. NaOH wird erhitzt u. nach dem Erkalten mit Bleioxyden zu einer Paste gemischt, die in einen Rahmen gepreßt u. einer starken Erhitzung unterzogen wird, um einen ziegelähnlichen Körper zu erhalten, auf welchen nach dem Erkalten eine Pb-Schicht aufgetragen wird. Vgl. hierzu Belg. P. 374748; vorst. Ref. (Belg. P. 375 340 [im Auszug 373 340] vom 28/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931. E. Prior. 9/9. 1929.) HLOCH.

Polska Zarówka Osram Spółka Akcyjna, Warschau, Polen, *Mit Gas gefüllte elektrische Glühbirne*. Die sich im Inneren der Birne befindenden Metallteile, wie Stromzuführungsdrähte usw., bestehen aus einer Cu-Be-Legierung, die gegebenenfalls 1—10%₀ Mn enthält. (Poin. P. 19 227 vom 22/3. 1932, ausg. 30/1. 1934. D. Prior. 15/1. 1932.) HLOCH.

Robert Stewart, London, übert. von: **Walter Berger**, Dresden, *Herstellung von Glühkörpern für elektrische Lampen*. Aus langen Krystallen aufgebaute Drähte aus hochschm. Metall werden auf einen unrunder Kern derart aufgewickelt, daß in jeder Wicklung eine starke Krümmung entsteht. Man kann z. B. zwei in Abstand voneinander angeordnete Stäbchen verwenden, um die man die Drähte wickelt. Die Temp., bei der man die Wicklung vornimmt, soll gerade über derjenigen liegen, bei der der Draht seine Sprödigkeit verliert. Nach dem Abnehmen der Drahtwicklung vom Träger bildet sich infolge der im Draht vorhandenen inneren Spannung eine Wendel mit sternförmigem Querschnitt aus, die infolge der starken Verformung eine solche Steifigkeit besitzt, daß sie beim Gebrauch der Lampe nicht durchhängt (vgl. auch Aust. P. 9241/1927; C. 1928. II. 2274). (Can. P. 309 125 vom 6/12. 1926, ausg. 3/3. 1931.) GEISZL.

Zoltan Bay, Berlin, *Betrieb von Leuchtströhren*. Zur Erzielung eines anders gefärbten Lichts, als der Grundfarbe der Röhre entspricht, drückt man der Röhre Stromimpulse von einer Stärke auf, die um ein Vielfaches, z. B. um das 10- bis 100-fache, höher ist als die des Stromes, mit dem die Röhre in den zwischen den Impulsen liegenden Pausen betrieben wird. Die Dauer der Impulse soll etwa $\frac{1}{10}$ der Pausen betragen. Unter Grundfarbe ist die Farbe des Lichts zu verstehen, das die Röhre bei niedrigster

Belastung aussendet. Eine Röhre mit einer Füllung aus He u. Hg-Dampf, die, wenn sie n. betrieben würde, blaues Licht aussendet, gibt bei der Betriebsweise gemäß Erfindung rötlichgelbes Licht, eine solche mit einer Füllung aus H₂, tiefrotes Licht. Es wird angenommen, daß sich die Zus. der Gasfüllung unter der Einw. des starken Stromes, der ohne Überlastung nicht längere Zeit durch die Röhre geschickt werden kann, ändert. So soll sich z. B. aus H₂ H₃ bilden. Die neuen Prodd. bleiben auch bei der schwächeren Belastung eine gewisse Zeitlang erhalten, so daß die Farbe des von der Röhre hierbei ausgesendeten Lichts die ist, welche sonst nur bei höherer Belastung erreicht wird. (A. P. 1 936 005 vom 23/10. 1929, ausg. 21/11. 1933. Ung. Prior. 26/10. 1928.) GEISZLER.

Electrons Inc., V. St. A., übert. von: **Carl J. R. H. von Wedel**, Berlin, *Elektronenröhre* mit einer Glühkathode, die einen Elektronen emittierenden Überzug aus einer Erdalkalimetallverb. besitzt. Um zu verhindern, daß die Steuerelektrode u. Anode der Röhre nach einer gewissen Gebrauchsdauer der Röhre gleichfalls Elektronen aussenden, umkleidet man sie mit einem Oxyd von Pt oder W. Diese Stoffe setzen sich mit etwa aufgedampftem Erdalkalimetall zu nicht Elektronen aussendenden Verb. um. Man kann das Gitter u. die Anode aus W oder Pt herstellen u. das Metall nach Einbringen in die Röhre oberflächlich oxydieren. (A. P. 1 929 661 vom 31/8. 1928, ausg. 10/10. 1933.) GEISZLER.

IV. Wasser. Abwasser.

M. L. Koschkin, *Die Bedeutung des Ammoniaks für das Chlorbindungsvermögen des Wassers*. III. Mitt. *Präammonisation mit Ammoniumsalzen*. (II. vgl. C. 1933. II. 1070.) Vorheriger Zusatz von Ammoniumsalzen setzt das Chlorbindungsvermögen des W. nach dem gleichen Prinzip u. in gleichem Grade herab u. steigert die baktericide Cl-Wrkg. wie NH₄OH. Ammoniumsalze vermindern rasch den Titer von Chlorwasser. Bzgl. Verminderung des Chlorphenolgeruches, der nicht immer zu vermeiden ist, wirkt NH₄OH etwas stärker als Ammoniumsalze. Aminosäuren haben keine entsprechende Wrkg. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 116. 86—94. März 1934. Charkow.) MANZ.

W. Grimmer und Albrecht Grenz, *Sterilisierung von Brunnenwässern*. Nach Verss. lassen sich keimreiche Wässer durch Behandlung mit Chlorkalk oder Caporit u. nachfolgende Entfernung des Cl₂ durch Aktivkohle in keimarme bis keimfreie Gebrauchswässer verwandeln. KMnO₄ eignet sich wegen seiner geringen keimtötenden Wrkg. u. seiner schweren restlosen Entfernbarkeit aus W. weniger. (Milchwirtschaftl. Forschg. 16. 195—99. 15/3. 1934. Königsberg, Univ.) GROSZFELD.

Sogo Tetsumoto, *Sterilisierende Wirkung von Säuren*. IV. Bericht. *Sterilisierende Wirkung von ungesättigten einbasischen Fettsäuren auf Eiterbakterien, Bac. typhosus und Vib. cholerae*. (III. vgl. C. 1933. II. 3899.) Bei gleicher molarer Konz. hat Acrylsäure etwas stärkere Wrkg. als Crotonsäure; Undecylensäure hat bei geringer Löslichkeit starke Wrkg. Die Anionen der niedrigen Säuren haben keine, das Anion von Undecylensäure starke Wrkg. Bei gleicher molarer Konz. wirken die ungesätt. Säuren stärker als die entsprechenden gesätt., jedoch bei gleichem pH-Wert umgekehrt die gesätt. stärker als die ungesätt. niedrigen Fettsäuren. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 9. 111—18. 1933. [nach engl. Ausz. ref.]) MANZ.

Harrison P. Eddy, *Fortschritte in Entwässerung und Abwasserreinigung im Jahre 1933*. Überblick über Neuanlagen u. techn. Fortschritte. (Water Works Sewerage 81. 39—44. Febr. 1934. Boston, Mass.) MANZ.

W. D. Loreaux, *Behandlung von Rübenzuckerablaugen in einem städtischen Wasserwerk*. Die Geschmacksstoffe von Rübenwaschwässern wurden durch Chlorung des Rohwassers u. Zusatz von pulverförmiger aktivierter Kohle, von Steffensablaugen durch NH₃-Cl-Behandlung u. aktivierte Kohle, aus dem sonst nicht nennenswert verschmutzten W. beseitigt. Die Adsorptionsfähigkeit gekörnter Kohle wurde bei abnormal niedrigem Wasserstand während einer Trockenperiode so erschöpft, daß Regenerierung mit NaOH ergebnislos blieb. (Water Works Sewerage 81. 61—63. Febr. 1934. Dundee, Mich.) MANZ.

Walter Scott, *Gaswasser im Abwasser*. Beimischung von Abwässern der Gasfabrikation stört schon bei 0,35% infolge der giftigen Bestandteile die Funktion der Abwasserreinigungsanlagen, insbesondere der Tropfkörper, deren biolog. Rasen verichtet wird. Verss. zur Behandlung von Gaswasser bzw. Kolonnenablauf allein durch biolog. Verf., Bzl., aktivierte Kohle, bzw. mit Ozon u. Chlorkalk hatten nur geringen Erfolg. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor 93. 316—17. 15/3. 1934. Bury.) MANZ.

Carl Urbach, *Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers*. VIII. u. IX. Mitt. (VII. vgl. C. 1933. II. 2172.) Mitteilung stufenphotometr. Arbeitsmethoden zur Best. von Kiesel- u. Phosphorsäure im W. auf Grundlage der Bldg. blauer Komplexe der reduzierten Phosphormolybdän- u. Silicomolybdänsäure. Infolge geringerer Beständigkeit verschwindet die Blaufärbung des Phosphormolybdänkomplexes durch 3½ Min. langes Erwärmen im W.-Bad von 70°, womit eine Best. beider Säuren in einem Gang möglich ist. SiO₂ kann in Ggw. von P₂O₅ bestimmt werden, indem der gelbe Phosphormolybdänkomplex durch Zugabe von 4^o/_oig. Oxalsäure zerstört wird. P₂O₅ kann in Ggw. von SiO₂ ermittelt werden, wenn durch Zusatz von 7^o/_oig. Na-Bisulfitslg. vor dem Molybdänzusatz die Bldg. der Silicomolybdänsäure verhindert wird. (Mikrochemie 14 [N. F. 8]. 189—218. 1934. Prag, Dtsche. Univ.) MANZ.

Julius Ruppert Zink, Königsberg i. Pr., *Packung für aus aktiver Kohle bestehende Filtermassen*, gek. durch einen Gewebebeutel, in dessen Fasern Ag in fein verteilter oder kolloider Form niederschlagen ist. — Diese Beutelpackungen dienen in Kleinfiltergeräten zur Feinfiltration von Trinkwasser. (D. R. P. 594 561 Kl. 12d vom 25/2. 1932, ausg. 19/3. 1934.) DREWS.

Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: **Hans Huber** und **Hans Mengele**, Wiesbaden), *Herstellung eines Tonerde, Eisen und Phosphorsäure enthaltenden Wasserreinigungsmittels*, dad. gek., daß Fe-Al-Phosphate mit solchen Mengen H₃PO₄ behandelt werden, daß zwar alles Fe u. Al sowie P₂O₅ des Ausgangsmaterials in Lsg. gehen, jedoch kein wesentlicher Überschuß von freier H₃PO₄ in der erhaltenen Aufschlußblauge vorhanden ist. (D. R. P. 595 072 Kl. 85 b vom 30/10. 1932, ausg. 28/3. 1934.) MAAS.

Soc. l'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie, Frankreich, *Enthärten von Wasser* mittels basenaustauschender Stoffe in einer Batterie von 3 Gefäßen, die zum gleichzeitigen Enthärten, Regenerieren u. Auswaschen dient. Zum Regenerieren wird NaCl-Lsg. in geringem Überschuß benutzt, u. zwar wird das W. von oben u. die NaCl-Lsg. von unten durch die Enthärtungsgefäße geleitet in einer Reihenfolge, daß immer nur ein Gefäß jeweils zur Enthärtung in Betrieb ist. Zeichnung. (F. P. 758 828 vom 17/10. 1932, ausg. 24/1. 1934.) M. F. MÜLLER.

Melvin Shetler, Flint, Mich., V. St. A., *Enthärten von Wasser* mittels Stoffen, die anschließend in derselben Vorr. regeneriert u. ausgewaschen werden, wobei die einzelnen Verf.-Maßnahmen automat. kontrolliert werden. Zeichnung. (Can. P. 312 309 vom 23/4. 1930, ausg. 16/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Ges. m. b. H., Frankfurt a/M. (Erfinder: **Curt Müller**), *Reinigung von Wässern, insbesondere von Abwässern, unter Abscheidung von in diesen enthaltenen Bestandteilen*, z. B. Phenolen, nach Patent 534 204, dad. gek., daß 1. die Vorreinigung dieser Wasser durchgeführt wird, indem man sie, gegebenenfalls nach vorheriger Entfernung von darin suspendierten festen oder fl. Stoffen mit Lösungsmm. für die zu entfernenden, für die später anzuwendenden Adsorptionsmittel schädlichen Stoffe, wie Bzl., oder mit Lösungsmm.-Gemischen behandelt, — 2. als Lösungsmm. Lsgg. verwendet werden, die bei der späteren Behandlung der Adsorptionsmittel mit Lösungsmm. oder Lösungsmm.-Gemischen erhalten werden u. die die von den Adsorptionsmitteln aufgenommenen Stoffe, z. B. Phenole, enthalten. (D. R. P. 594 949 Kl. 85c vom 23/7. 1930, ausg. 24/3. 1934. Zus. zu D. R. P. 534 204; C. 1931. II. 3025.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

—, *Die Phosphorsäureindustrie*. Sammelbericht. (G. Chimici 28. 135—40. April 1934.) GRIMME.

William H. Waggaman, *Die Rohphosphatindustrie in den Vereinigten Staaten*. Besprechung der chem. Natur u. des geolog. Ursprungs der Phosphatlager; Weltphosphatindustrie u. amerikan. Anteil. Beschreibung der amerikan. Phosphatlagerstätten u. des Abbaus von Rohphosphat (Abbildungen). (J. chem. Educat. 10. 391—95. 476—83. 1933. Lakeland, Florida.) GROSZFELD.

James G. Vail, *Kolloide und kristallinische Natriumsilicate*. Besprechung verschiedener Na-Silicate, ihres chem. Verh. u. ihrer techn. Anwendung, so als Reinigungs- u. Anfeuchtungsmittel. (J. chem. Educat. 10. 418—20. 1933. Philadelphia, Quartz Compagnia, Pennsylvania.) GROSZFELD.

Wilhelm Fitz, Essen, *Herstellung von Blockschwefel*. Z. B. wird der bei der nassen Gasreinigung erhaltene S-Schaum, der aus etwa 45% S, 35% W., 5% Metallcyaniden, 3% Metallsulfiden u. 12% l. Salzen besteht, in einem Druckbehälter mit einer 50°/g. KNO₃-Lsg. im Verhältnis 100:20 versetzt u. bis auf etwa 130° erhitzt. Der S setzt sich am Boden des Behälters in Form eines Regulus ab, der nach der Abtrennung in die gewünschte Form gegossen wird. Als Oxydationsmittel können auch Chlorate oder Perborate verwendet werden. (A. P. 1 947 467 vom 1/4. 1932, ausg. 20/2. 1934. D. Prior. 4/4. 1931.)

HOLZAMER.

The Canadian Industries, Ltd., Montreal, übert. von: **Robert J. Walley** u. **J. Douglass Converse**, Mc Masterville, Quebec, Canada, *Herstellung von Natriumbisulfat*. Unter Benutzung einer Retorte mit waagerechter Rührvorr. u. einem an die Retorte sich anschließenden endlosen Transportband wird H₂SO₄ ohne Zufuhr äußerer Wärme auf, vorzugsweise hydratisierte, Alkalisalze zur Rk. gebracht u. das entstandene Bisulfat fortlaufend aus der Rk.-Zone entfernt. Weitere Einzelheiten fehlen. (Can. P. 312 253 vom 9/5. 1930, ausg. 16/6. 1931.)

BRÄUNINGER.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Eric Smyth**, Norton on Tees, Durham, England, *Ammoniakoxydation*. Das Katalysatornetz liegt auf nicht metall. Trägern aus feuerfesten Stoffen mit geringem Wärmeausdehnungskoeff. auf; diese Träger werden ihrerseits durch wassergekühlte, metall., starke Stützen, z. B. Metallröhren, getragen. Die nichtmetall. Träger u. die Metallstützen sind durch Zwischenlager getrennt. (Can. P. 317 634 vom 28/11. 1930, ausg. 1/12. 1931.)

Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H., Berlin, *Zerlegen von Nitrosylchlorid*. Die bekannte Aufspaltung von NOCl mit Luft oder Sauerstoff zu NO₂ u. Cl₂ wird mit der Umsetzung dieses Gasgemisches mit Alkalichloriden verbunden. Es entsteht hierbei Alkalinitrat u. NOCl. Mehrmalige Wiederholung dieser Rkk. führte zur Entstehung eines an N₂ armen u. Cl₂-reichen Gases. Wenn eine weitere Verb. dieser Prozesse mit dem Verf. zur Gewinnung von Alkalinitrat aus Alkalichlorid u. gasförmigem HNO₃ oder nitrosen Gasen erfolgt, so kann bei Anwendung des Gegenstromprinzips reines Alkalinitrat in Analogie mit dem Hargreaves-Prozess gewonnen werden. (E. P. 406 553 vom 27/6. 1933, ausg. 22/3. 1934. D. Prior. 12/11. 1932.)

HOLZAMER.

Johns-Manville Corp., New York, N. Y., übert. von: **Ernest Wayne Rembert**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von hydratischen Silicaten*. Als Ausgangsstoffe dienen in feingemahlenem Zustand aus SiO₂ bestehende oder solches enthaltende Stoffe einerseits, wie feiner Quarzsand, Kieselgur, natürliche hydrat. Formen der SiO₂ — weniger vorteilhaft SiO₂-haltige Tone, vulkan. Asche, Kaolin, Talk, Zeolithe, SiO₂-haltige Abfallstoffe — u. wl. bas. Stoffe andererseits, wie Oxyde u. Carbonate der alkal. Erden u. amphoterer Metalle, wie Zn, Al, Fe. Die Umsetzung wird unter Vermeidung von erhöhten Temp. u. von Druck durch Kochen mit einer Lsg. eines Alkalis, wie NaOH oder Na₂CO₃, durchgeführt. Das Alkali wird in 0,25—2-n. Lsg., vorteilhaft in 0,2—0,5-n. Lsg. angewendet u. nach Beendigung der Umsetzung wiedergewonnen. Die Konz. des Alkalis soll zum Inlösungbringen der amphoteren Oxyde nicht ausreichend sein, da in diesem Falle Gele entstehen. Man erhält feinpulverige Silicathydrate, die als nach Gebrauch in bekannter Weise regenerierbare *Reinigungsmittel* für Öle oder wss. Fl., oder als *Füllmittel* für Gummiwaren u. Bitumenemulsionen verwendbar sind (A. P. 1 945 534 vom 10/4. 1931, ausg. 6/2. 1934.)

MAAS.

Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **George W. Morey**, Chevy Chase, Md., V. St. A., *Natriumsilicat* der Zus. 3 Na₂O · 2 SiO₂ · 11 H₂O wird erhalten durch Krystallisieren einer Lsg., die auf 100 Teile Na₂SiO₃ · 9 H₂O 100 Teile NaOH u. 100 Teile W. enthält. (A. P. 1 948 730 vom 1/3. 1932, ausg. 27/2. 1934.)

MAAS.

Rudolph Koepf & Co. Chemische Fabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Azkati als Kaliumsulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxalsäure*. Durch Rk. von K₂SO₄ mit Erdalkaliformiat oder dessen Bldg.-Komponenten erhaltenes HCO₂K wird durch Erhitzen in K₂(CO₃)₂ übergeführt, das durch Rk. mit Erdalkalihydroxyd Ätzkalilauge ergibt, von der das gleichzeitig gebildete Erdalkalioxalat abgetrennt u. durch Rk. mit H₂SO₄ in (CO₂H)₂-Lsg. u. von dieser abzutrennendes Erdalkalisulfat umgesetzt wird. (F. P. 759 216 vom 5/7. 1933, ausg. 31/1. 1934. D. Prior. 9/7. 1932.)

BRÄUNINGER.

Company Alcalina Soc. Anon., übert. von: **Adelin Bodart**, Scilles-Andenne, Belgien, *Herstellung von Kaliumcarbonat- und -bicarbonat neben Magnesiumsalzen*. MgCO₃ · KHCO₃ · 4 H₂O wird erhalten durch Einw. von CO₂ unter einem Druck von 2—4 at auf MgO oder Mg(OH)₂, das in einer bei niedriger Temp. gesätt. u. gesätt.

gehaltenen Lsg. eines K-Salzes aufgeschlämmt ist, wobei die Temp. durch Kühlung u. geregelte Zufuhr der Rk.-Komponenten unterhalb 27° gehalten wird. (Can. P. 316 724 vom 18/2. 1930, ausg. 3/11. 1931.)

J. A. Deforge und G. C. Deforge, Lyon, Frankreich, Herstellung von Calciumcarbonat. Das den Kalköfen entweichende CO₂ wird an pulverisiertes Ca(OH)₂ gebunden. (Belg. P. 374 759 vom 6/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931.)

[russ.] A. W. Inzertow, Die Gewinnung von Phosphoriten. Moskau-Leningrad: Kois 1934. (III, 145 S.) Rbl. 2.50.

[russ.] P. Michailenko und N. Trilew, Die Herst. von Natriumsulfid. Moskau-Leningrad: Goschimtechdat 1933. (100 S.) 1 Rbl.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

Franz Roll, *Über das Verhalten von Sanden in höheren Temperaturen*. Die Sande wurden in verschiedenen Temp.-Stufen von 100—800° je 6 Stdn. lang erhitzt. Danach wurde ihre Farbstoffadsorption u. der Absinkwert bestimmt. Die Verzögerung des Adsorptionsgleichgewichts konnte durch eine gleiche Färbezeit von 2 Stdn. für alle Sande auf ein Minimum beschränkt werden. Die Feststellung des überschüssigen Farbstoffes geschah mittels Colorimeter. Die Sedimentation wurde durch Messen des Absinkens des Meniscus der in einem calibrierten Standzylinder aufgeschüttelten Probe verfolgt. Die Kurvenbilder zeigen, daß die Adsorption von Methylenblau bei etwa 280°, bei Sanden mit höherer Adsorption etwas später, abzunehmen beginnt. Von einer Glühtemp. von ca. 600° ab ändert sich die Adsorption nicht mehr sehr viel. Sie ist z. B. bei einem von den untersuchten 3 Sanden von 7,8 ccm adsorbierter Farblsg. bei 600° Glühtemp. auf 1 ccm gesunken. Denselben Kurvenverlauf erhält man, wenn man den Absinkwert in Min. im Verhältnis zur Glühtemp. untersucht. Das sedimentierte Vol. erreichte ebenfalls bis etwa 400° Glühtemp. seine größte Verminderung. Der Verlauf der Farbstoffadsorption u. des Absinkwertes lassen in der Hauptsache einen Schluß auf die Verkleinerung der Hydrathüllen des Tonsubstanzgeh. der Sande zu. Ein von Tonsubstanz völlig befreiter Formsand zeigte von 300° ab ebenfalls eine stetige Abnahme der vorhandenen sehr geringen Adsorption. (Ber. dtsch. keram. Ges. 14. 484—88. Nov. 1933. Leipzig.)

SCHUSTERIUS.

A. Rademacher, *Emaillierter Ofenguß und seine Prüfung*. Es werden die Gehalte der Hauptverunreinigungen des gut emaillierfähigen Gußeisens angegeben u. ihre Wrkg. beschrieben. Die Zuss. von typ. Majolikaemails werden genannt. Die Prüfung der Hitzebeständigkeit erfolgt entweder durch Überhitzen des fertigen Ofens oder durch Auftropfen von k. W. auf die erhitzte Platte. Die Schlagfestigkeitsprüfung wird mit einem 374 g Gewicht vorgenommen. Die Beschädigung durch Schlag wird in 4 Stufen eingeteilt: Beginn der sichtbaren Beschädigung, erste Ansplitterung, Sichtbarwerden von Deckweiß, Sichtbarwerden vom Grund. (Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte 3. 19—28. April 1934.)

LÖFFLER.

L. M. Richard, *Entdeckung eines Kaolinlagers in Neumexiko*. Die Kaolinlagerstätte befindet sich 50 engl. Meilen nördlich von El Paso, Texas, von 45—60 m Mächtigkeit. Der massiv anstehende Kaolin ist von weißer Farbe, feinkörnig u. sehr plast. u. ähnelt sehr den engl. Kaolinen. Auch in gebrannten Proben steht er solchen aus engl. Ton nicht nach. Für die Herst. von weißer Ware u. feuerfesten Erzeugnissen ist er in gleicher Weise geeignet. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 632—33. Dez. 1933. Escondido, California, Route 2, Box 619, U. S. A.)

SCHUSTERIUS.

Otto Bartsch, *Wasserdurchlässigkeit und Tränkung von feuerfesten Baustoffen*. (Vgl. C. 1934. I. 1693.) Als Prüfkörper dienen viereckige Platten mit 64 qcm Ein- u. Austrittsfläche, deren Seiten paraffiniert waren. Durch einen luftdicht aufgesetzten Metalltrichter wurde von unten das W. aus einer Bürette unter gleichmäßigem schwachem Druck zugeführt. Die verdrängte Luft wurde in einem ebensolchen Trichter an der oberen Seite aufgefangen. Es konnte also die eindringende W.-Menge u. die hierbei verdrängte Luftmenge gemessen werden. Bezeichnet man die Zeit, welche verstreicht, bis die Fl. 20 mm tief in die Platte eingedrungen ist, mit T_{20} u. die aufgenommene Fl. — gemessen durch die verdrängte Luftmenge — in Vol.-% mit V_{20} , so ist $T_{20}/V_{20} = W T_r$ (Tränkungswiderstand). Es werden Vers.-Daten von 25 feuerfesten Steinen angeführt. Dabei zeigt sich eine weitgehende Parallelität zwischen Tränkungsgeschwindigkeit ($1/T_{20}$) u. W.-Durchlässigkeit (DW). Die Beziehung $\log 1/T_{20} = k + n \log DW$ zeigt

sich bei graph. Darst. recht gut erfüllt. SiO₂-reiche Massen mit mehr als 20% Vol.-Porosität u. nicht gesintert zeigen in der Regel eine geringere Tränkungswiderstandszahl, als ihrer Durchlässigkeit entspricht, da ihre Struktur kontinuierlicher ist u. sie deshalb einen hohen Sättigungswert (V_{20} -Wert) erreichen. In bezug auf die Streuung der Werte ist zu sagen, daß anscheinend das Herst.-Verf. eine Änderung der Konstanten der Gleichung bedingt. Zwischen Tränkungsgeschwindigkeit u. der aus der Luftdurchlässigkeit errechneten Porengröße, sowie zwischen W.-Durchlässigkeit u. Porengröße ist kein Zusammenhang festzustellen. Die Porengröße läßt sich nicht aus der Tränkungsgeschwindigkeit berechnen, da die Poren infolge der Capillarsackbildg. nur zum Teil mit W. gefüllt werden u. hierbei die Möglichkeit der Bevorzugung einer ganz bestimmten Porengröße besteht (selektive Capillarsackblockade). Aus Daten von schwach u. scharf gebranntem Material ergibt sich, daß für den Korrosionswiderstand die Tränkungswiderstandszahl nur den Charakter eines unteren Grenzwertes hat, d. h. die Tränkungswiderstandszahl sollte mindestens so groß sein, daß eine Tränkung mit Schmelzflüssen nicht eintreten kann. Bei der Beurteilung der Frostbeständigkeit dagegen wird dem Tränkungswiderstand eine maßgebende Rolle zukommen. Die angegebene Methode zur Best. des Tränkungswiderstandes ist dann zu empfehlen, wenn eine Tränkung nur durch capillaren Aufstieg erfolgt. Sie kann nicht ohne weiteres durch die Messung der W.-Durchlässigkeit u. der Glycerinaufnahme ersetzt werden. (Ber. dtsch. keram. Ges. 14. 471—84. Nov. 1933. Jena, Glaswerk SCHOTT u. Gen.) SCHIUS.

Kruse, *Aus der Praxis säurefester Steinauskleidungen*. (Papierfabrikant 32. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 133—35. 25/3. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

Tutomu Maeda und **Ryūzō Syōzi**, *Alkalität im System Portlandzement-Wasser*. (Vgl. C. 1934. I. 2023.) An fünf Sorten japanischen Portlandzements wurde die Konstitution der flüssigen Phase unter der Bedingung Zement: W. = 1:0,5, 25° u. 2 Stdn. studiert; zugleich wurden 2 Zemente 30 Min. nach der Mischung untersucht. Bei den nach 2 Stdn. untersuchten Zementen wurden zwischen der Gesamtalkalität in der fl. Phase u. den Konz. von SO₄⁻, Ca⁺⁺ u. Na⁺ + K⁺ lineare Beziehungen gefunden. Die Verminderung an SO₄⁻ in der fl. Phase tritt in 2 Stufen ein, 1. als Bldg. von CaSO₄ + 2 H₂O u. 2. als Bldg. von Calciumsulfoaluminat. Die mkr. Durchmesser der einzelnen Zementstücke betragen unter der Annahme, daß es Kugeln sind: 4,7; 3,6; 4,0; 4,0 u. 4,0 μ. Die Beziehung zwischen Durchmesser u. Gesamtalkalität in der fl. Phase wird untersucht. Durch Titration wird die Schnelligkeit der Bldg. des Alkalihydroxyds in der fl. Phase bei einem Zement (Zement: W. = 1:0,4, 50°) untersucht; 48 Stdn. nach dem Mischen befanden sich 90,4% des ursprünglichen Alkalis in Form des Hydroxyds in Lsg. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 24. 49—55. April 1934 [Orig.: Esperanto].) G. HAAS.

Hjalmar Granholm, **Donovan Werner** und **Stig Giertz-Hedström**, *Erörterung über die Eignung von Betonröhren zu Straßentrommeln*. In einem Gutachten werden die Faktoren untersucht, die die Haltbarkeit von Betonröhren im Straßenbau beeinflussen, ferner die Methoden der Festigkeitsprüfung, W.- u. Betonanalyse, Schutzwrkg. verschiedener Oberflächenbehandlungen gegen chem. u. mechan. Angriffe usw. (Betong 1934. 1—84.) R. K. MÜLLER.

Guy E. Stong, *Röntgenuntersuchung der Zähigkeit von Pflasterziegeln*. Im Zusammenhang mit den Resultaten der Schlagprobe („Rattler“-Vers.) wurde röntgenograph. (Zr-gefilterte Mo-Strahlung) nach der Ggw. von Kristallarten gesucht, die einen Schluß auf die Zähigkeit zulassen konnten. Durch Vergleichsaufnahmen konnte das Fehlen von Tonerde, Mullit, Sillimannit, Cyanit u. Cristobalit u. die Ggw. von Quarz festgestellt werden. Von den übrigen Linien fielen zwei auf, die zur Zähigkeit einiger Schiefertonziegel in Beziehung zu stehen schienen. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 598—600. Nov. 1933. Ames, Iowa, Phys. Chem. Lab. of Iowa State College.) SCHUSTERIUS.

Carborundum Co., Ltd., Manchester, *Schleifkörper, insbesondere Schleifscheiben*, dad. gek., daß sowohl die metall. Verstärkungen (I), als auch die Kitten der Körper den gleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (II) aufweisen wie das Schleifmaterial. — Z. B. verwendet man einen härtbaren Kitt für eine aus Segmenten zusammengesetzte Schleifscheibe, die aus Al₂O₃ u. Tonbindung mit einem II von 6,0 × 10⁻⁶° C. besteht, aus einem Gemisch von 16,3% fl. Phenolharz, 73,5% geschmolzenem SiO₂ von 40 Maschen oder feiner, 0,2% Hexamethylentetramin u. 10,0% W. Als I verwendet man zweckmäßig Nickelstahl. Man kann auch einen verhältnismäßig elast. härtbaren Kitt verwenden, der aus einem Gemisch von 9 (Gewichtsteilen) feinem

SiC, 1 Rohkautschuk u. 0,25 S besteht. (E. P. 396 060 vom 26/1. 1932, ausg. 24/8. 1933.) SARRE.

Deutsche Carborundum-Werke G. m. b. H., Düsseldorf-Reisholz, *Polier- oder Schleifgerät sowie Verfahren zu seiner Herstellung*. 1. Polier- oder Schleifgerät, bestehend aus durch Fällen u. Glühen ihrer Hydroxyde erzeugten Oxyde dreiwertiger Metalle, wie Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder Fe_2O_3 , u. einem organ. Bindemittel, z. B. einem Phenol-Formaldehydkondensationsprod. — *Verfahren* zur Herst. eines Polier- u. Schleifgeräts nach 1., dad. gek., daß 2. ein durch Glühen des gefällten Hydroxyds eines dreiwertigen Metalls erzeugtes Oxyd mit einem Kunstharz innig gemischt u. bei erhöhter Temp. in einer Form gepreßt wird, — 3. die gefällten Hydroxyde der dreiwertigen Metalle bei Temp. von 500—1100° gegläht werden, — 4. der Formkörper unter einem Druck von 1,4 bis 3,5 kg/qcm zur Härtung des Bindemittels erwärmt wird. — Mit diesem verhältnismäßig festen Poliergerät läßt sich die gleiche Wrkg. wie bei Verwendung loser Poliermittel erzielen. (D. R. P. 593 499 Kl. 80 b vom 2/11. 1932, ausg. 1/3. 1934. A. Prior. 7/1. 1932.) HOFFMANN.

Hartford-Empire Co., Hartford, übert. von: **Harold A. Wadman**, West Hartford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Glas* in einem Schmelzgefäß, in dem die zur Glasherst. bestimmten Stoffe in geschmolzenes Glas eingetragen werden, u. zwar in solcher Menge, wie die fertige Glasmasse abgezogen wird, so daß die Oberfläche des Glasflusses in dem Schmelzgefäß stets dieselbe Höhe hat. Das Schmelzgefäß ist in zwei Kammern geteilt. Die erste Kammer wird mittels Verbrennungsgasen geheizt, die über die Glasoberfläche hinwegstreichen. Beim Überfließen der geschmolzenen Glasmasse in die zweite Kammer, wo sich die fertige Glasmasse ansammelt, wird die Glasmasse auf die gewünschte Temp. durch Wechselstromelektroden, die in die Glasmasse eintauchen, hochgeheizt. (Zeichnung.) (A. P. 1 944 855 vom 28/7. 1932, ausg. 23/1. 1934.) M. F. MÜLLER.

Duplate Corp., Del., übert. von: **James W. Kamerer** und **Earl L. Fix**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Verbundglas*. Als Zwischenschicht wird ein Nitrocellulosefilm verwendet, der bis auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 1,2—1,8%, konditioniert worden ist; er wird mittels Gelatine zwischen den Glasplatten verklebt. (A. P. 1 922 893 vom 16/1. 1932, ausg. 15/8. 1933.) SALZMANN.

British Celanese Ltd. und **William Henry Moss**, London, England, *Verbundglas*. Die Glasscheiben werden mit einem dünnen Cellulosederivv. u. Weichmachungsmittel enthaltenden Überzug versehen u. nach dem Trocknen u. Wiederanquellen mit der gegebenenfalls Natur- oder Kunstharze u. Weichmachungsmittel enthaltenden Zwischenfolie aus Cellulosederivv. bei 0,7—3,5 at u. vorzugsweise Raumtemp. bis zu 12 Stdn. verpreßt. Als Klebmittel empfiehlt sich folgendes Gemisch: 100 (Teile) Celluloseacetat, 35 Monomethylxyloisulfonamid, 10 Trikresylphosphat, 1000 Aceton, 300 Äthylmethylketon, 150 Äthylacetat u. 50 H_2O . Zum Anquellen benutzt man ein Gemisch aus 90 Triacetin u. 10 A. Als Randverkittung können ebenfalls Cellulosederivv. mit einem Zusatz von Acaroidharz Verwendung finden. (E. P. 401 299 vom 1/4. 1932, ausg. 30/11. 1933.) SALZMANN.

Duplate Corp., V. St. A., *Randverkittung von Verbundglas* als Schutz gegen eindringende Feuchtigkeit. Die mit einer Aussparung versehenen Scheibenränder werden gegen eine rotierende, aus Filz (Holz, Kautschuk oder Leder) bestehende Scheibe gedrückt, die aus einem Vorratsbehälter fortlaufend Kittmasse aufnimmt. (F. P. 755 652 vom 16/5. 1933, ausg. 28/11. 1933.) SALZMANN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Frederick Leslie Clark**, Northwich, *Herstellung feuerfester Gegenstände*. An sich unplast. feuerfeste Metalloxyde, ausgenommen MgO u. CaO , werden auf eine Korngröße von 0,5—2,0 μ gebracht u. in einen Schlicker übergeführt, dessen pH -Wert zwischen 2,0 u. 5,0 liegt. Der Schlicker wird durch Einbringen in poröse Formen geformt; die erhaltenen Gegenstände werden nach dem Trocknen gebrannt. Größere feuerfeste Oxyde können dem Schlicker als Magermittel zugesetzt werden. Bei Verarbeitung von Al_2O_3 liegt der günstigste pH -Wert zwischen 2,0 u. 4,0, bei ZrO_2 zwischen 3,0 u. 5,0. Die Oberfläche der gebrannten feuerfesten Gegenstände kann durch Anschmelzen mit Hilfe einer Sauerstoff-Acetylenflamme glasiert werden. (E. P. 405 978 vom 16/6. 1932, ausg. 15/3. 1934.) HOFFMANN.

Didier-Werke Akt.-Ges., Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung feuerfester, hochporöser Isoliersteine bzw. Isolierschamotte* durch innige Vermischung von ungefähr gleichen Gewichtsteilen plast. feuerfesten Bindetons (I) mit Sägemehl (II) unter Zusatz von W. u. darauffolgendem plast. Verformen, Trocknen u. Brennen der M., dad. gek., daß 1. I in

feiner Mahlung von 0—0,5 mm Korngröße u. II in einer Körnung von 0—3 mm gemischt u. danach in bekannter Weise weiter behandelt werden, — 2. der aus I bzw. Kaolin bestehenden Mischung eine verhältnismäßig große, gegebenenfalls bis über ein Drittel der Mischung betragende Gewichtsmenge verd. Sulfitablauge beigemischt wird, — 3. der aus I bzw. Kaolin u. II bestehenden Mischung einige Gewichtsteile eines in bekannter Weise, z. B. aus Aluminiumphosphat u. Phosphorsäure, hergestellten Mineralleims zugesetzt werden, — 4. der Mischung eine etwa dem vierten Teil des Gewichts der I-II-Mischung oder einem geringeren Teil entsprechende Gewichtsmenge bekannter Magermittel, wie calcinierte Tonerde, oder Tonerdehydrat zugesetzt wird. — 5. Erzeugung feuerfester hochporöser Isolierschamotte nach 1—4, dad. gek., daß die Mischung der Ausgangsstoffe in Form eines zähen Breies in einem Drehrohfen gebrannt wird. — 6. Herst. feuerfester hochporöser Isoliersteine nach 1—5, dad. gek., daß hochporöse Isolierschamotte in geeigneter Korngröße unter Zusatz von Bindemitteln, z. B. I, in bekannter Weise verformt u. gebrannt wird. (D. R. P. 594 000 Kl. 80 b vom 2/11. 1930, ausg. 9/3. 1934.)

HOFFMANN.

Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke Akt.-Ges., Friedrich Klein, Stettin, und Karl Bechtel, Lülsdorf a. Rh., Herstellung von temperaturwechselfeständigen und korrosionsfesten Steinen und Formlingen aus hochfeuerfesten Metalloxyden, z. B. aus Al₂O₃, MgO oder Gemischen davon, unter Verwendung von Metallformen, mit denen die feuerfl. Schmelze aus dem erschmolzenen Vorrat geschöpft wird, dad. gek., daß die Wandstärke der Formen im Verhältnis zum Inhalt u. zur Oberfläche des Formlings so gering bemessen wird, daß das Erstarren des Forminhalts infolge der geringen Wärmekapazität der Form stetig vom Rande nach innen zu erfolgt, ohne daß im Formling eine sprungartige Grenze bezüglich der Porosität u. der Krystallstruktur parallel zur Oberfläche des Formlings erkennbar wird. (D. R. P. 594 297 Kl. 80 b vom 21/3. 1933, ausg. 15/3. 1934.)

HOFFMANN.

Arno Andreas, Berlin, Brennen von Zement und ähnlichem Gut. Das Gut wird an der Stelle der Vorbehandlung unter dauernder Ausführung von Lagerveränderungen seiner Teilchen gegeneinander angestaut. Der an der Vorbehandlungsstelle angestauten Schicht des Gutes können Wärmeaustauschkörper, welche diese Stelle nicht verlassen, beigelegt werden. Vorr. zur Durchführung dieses Verf. werden beschrieben. (Oe. P. 136 475 vom 28/2. 1933, ausg. 10/2. 1934. D. Prior. 28/1. 1933. Zus. zu Oe. P. 130 359; C. 1933. I. 995.)

HOFFMANN.

Société des Ciments du Congo, Belgien, Herstellen von Zement. Gebräuchlichen Zementrohmisungen werden vor oder während des Brennens geringe Mengen CaCl₂ zugesetzt, welche den Schmelz- u. Sinterungspunkt der M. herabsetzen. Es entsteht ein poröser Klinker, welcher sich leicht zerkleinern läßt. In Ggw. von W. wird das CaCl₂ in der Hitze unter Bldg. von HCl zers.; das Verf. kann deshalb auch zur Herst. von HCl benutzt werden. (F. P. 758 787 vom 7/10. 1932, ausg. 23/1. 1934.)

HOFFMANN.

A. V. Carlson, Degerhamn, Schweden, Gleichzeitige Herstellung von Zement, Ziegeln und Isoliermaterial. Kalkstein wird mit der erforderlichen Menge von bituminösem Schiefer als Brennmaterial gebrannt. Der hierbei erhaltene Kalk u. die Schieferasche werden so geteilt, daß die Hauptmenge des Kalks, sowie ein geringerer Teil der Schieferasche hydratisiert u. zu Zement gebrannt werden, während die Hauptmenge der Schieferasche o. dgl. verwendet werden. — Hat man besonders bitumenreichen Schiefer zur Verfügung, so wird er vor dem Kalkbrennen zunächst zur Gewinnung von Ölen, Gasen u. anderen brennbaren Prodd. u. Nebenprodd. benutzt, worauf das Brennen des Kalks mit dem Schiefergas oder anderen bei der Schieferverarbeitung gewonnenen Prodd. erfolgt. — Hierzu vgl. A. P. 1782460; C. 1931. I. 839. (Schwed. P. 74 209 vom 19/2. 1926, ausg. 3/5. 1932.)

DREWS.

Hendrik Happé, Hilversum, und Willem van Meggelen, Naarden, Herstellung von farbechten und haltbaren Zementoberflächen. Die gefärbte Zementoberfläche wird mit einer M. bestrichen, welche durch Kochen von fl. Sikkativ u. Alaun im Vakuum erhalten wird. Auf diesen Anstrich wird nach dem Trocknen eine aus Wachs, Dextrin, W., venezian. Terpentin, Pottasche u. Alaun bestehende Paste aufgebracht. (Holl. P. 32 359 vom 16/7. 1932, ausg. 15/3. 1934.)

HOFFMANN.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Schweiz, Wasserdichtmachen von Zement durch Vermischen des Bindemittels mit einer wss. Paraffinemulsion, welche frei ist von Säuren, säurebildenden Stoffen, Seifen, festen Alkalien u. l. Salzen. Am zweckmäßigsten wird eine Emulsion verwendet, welche durch Dispergieren von 40 (Teilen)

Paraffin in 60 W. in einer Kolloidmühle in Ggw. von 5 Gelatine u. geringen Mengen NH₃ erhalten wird. (F. P. 758 641 vom 20/7. 1933, ausg. 20/1. 1934. Schwz. Prior. 30/7. 1932.)

HOFFMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **K. Frank** und **K. Dietz**), *Kittmehl und Mörtelpulver*. Man verwendet mit Alkali so stark reagierende Stoffe, daß bei 2-std. Kochen mit der 25-fachen Menge 15%ig. NaOH ein nicht unter 40% liegender Gewichtsverlust der Ausgangsmenge eintritt. Geeignete Stoffe sind Na₂SiF₆, Pb-Silicat o. dgl. Diese Stoffe werden mit festem, aufgeschlossenem, wasserhaltigem Silicat u. gegebenenfalls mit säurefesten Füllmassen vermischt. — Beispiel: 600 g handelsübliches gepulvertes 17—25% W. enthaltendes Wasserglas wird mit 170 g fein verteiltem Na₂SiF₆ vermischt. Dieses Pulver ergibt in Mischung mit einer 2,5-mal so großen Sandmenge u. mit 9—10% W. ausgerührt, einen gegen starke Säuren, aber nicht gegen W. beständigen Mörtel. (Schwed. P. 74 488 vom 25/9. 1929, ausg. 7/6. 1932. D. Prior. 2/10. 1928.)

DREWS.

Buffalo Electro-Chemical Co. Inc., übert. von: **Hans O. Kauffmann**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung poröser Gipsgegenstände*. Als Treibmittel zum Aufblähen der Gips-M. werden Peroxyde, wie H₂O₂, benutzt, aus denen der überschüssige Sauerstoff durch Zusatz von Katalysatoren, wie MnCl₂, CuSO₄, CoCl₂ o. dgl., ausgetrieben wird. (A. P. 1 946 077 vom 15/9. 1932, ausg. 6/2. 1934.)

HOFFMANN.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

—, *Künstlicher Stalldünger*. Sammelbericht über Herst., Eigg. u. Düngerwert. (G. Chimici 28. 115—20. April 1934.)

GRIMME.

H. Hölscher, *Humus- und Düngewirtschaft auf leichten Böden*. Vf. bespricht seine prakt. Erfahrungen mit Stall-, Edel- u. Kunstmist, Kompost u. Kunstkompst, sowie Gründüngung. (Kühn-Arch. 38. 175—83. 1933. Domäne Bürs b. Stendal.) LUTH.

Hans Sandhoff, *Chemisch-physikalische Untersuchungen an Ligninen und deren Bedeutung als Boden- und Pflanzendünger*. Lignin, das ca. die Hälfte der Bodenhumus-substanz ausmacht, ist zwar ein einheitlicher Stoff, unterscheidet sich aber in seinen chem.-physikal. Eigg., je nach dem Gewinnungsverf., von denen einige näher beschrieben werden. Es geht Verbb. mit Kationen u. Anionen ein, erstere sind durch andere Kationen austauschbar; beide können von den Pflanzen aufgenommen werden, u. zwar die Kationen stärker als die Anionen. Ferner bildet es mit Eiweiß Verbb., die ein Adsorptionsvermögen für Basen besitzen u., ebenso wie das Lignin selbst, nur schwer durch die Bodenmikroorganismen zers. werden können. Die Bedeutung des Lignins u. besonders seiner Adsorptionsverbb. liegt darin, daß die Struktur u. (infolge des starken Quellungsvermögens) die wasserhaltende Kraft des Bodens verbessert, die Nährstoffe vor Auswaschung geschützt, u. keine schädlichen Ballaststoffe im Boden hinterlassen werden. Hinweis auf abgeschlossene physiolog. Verss. mit Lignin. (Kühn-Arch. 38. 101—40. 1933. Halle a. S., Abt. f. Pflanzenern.-Lehre u. Mikrobiol. d. Landw. Inst. d. Univ.)

LUTHER.

A. W. Hudson und **E. M. Bates**, *Kartoffeldüngungsversuche. Untersuchungen über den Einfluß der Pflanzweite auf die Ertragsbestimmung*. (New Zealand J. Agric. 48. 90—96. 20/2. 1934. Palmerston North.)

GRIMME.

G. Tommasi, *Die Verbesserung des südlichen Weizenbaues durch chemische Düngung*. Sammelbericht über Abhängigkeit des Weizenertes von Klima, Boden u. systemat. Düngung. (R. Staz. Chim. Agrar. sperim. Roma Pubbl. Nr. 298. 33 Seiten. 1933. Rom.)

GRIMME.

John P. Conrad, *Die Beziehungen der Kolloiddispersion in Böden zu den chemischen Umsetzungen durch biologischen Abbau organischer Materie*. Organ. Substanz beeinflußt die physikal. Eigg. des Bodens direkt durch ihre eigenen physikal. Eigg., indirekt durch Änderungen der Elektrolytkonz. der Bodenlsg. unter dem Einfluß des biolog. Abbaus. Die Verss. wurden ausgeführt mit Harnstoff u. Sucrose, zwei nicht kolloidalen, wasserlöslichen Verbb. u. prakt. frei von elektrolyt. Eigg. u. deshalb ohne direkten Einfluß auf die Bodenkoll. Die Harnstoffammonifizierung verlief n. bis auf die Verss. in einem feinsandigen Lehm. Bei der n. Ammonifizierung zeigt sich an Abfall von p_H u. der Kolloiddispersion u. ein Anwachsen der elektr. Leitfähigkeit u. der Konz. von Nitrat u. Basenkationen, besonders von Ca u. Mg in der fl. Phase infolge Bldg. von HNO₃ durch die einsetzende Nitrifikation. Beigabe von Sucrose zu künstlich nitrat-haltig gemachten Böden führte zu einem Abfall der elektr. Leitfähigkeit der Kationen

u. HNO_3 -Ionen, zu einem Anstieg von pH u. der Kolloiddispersion infolge biolog. Abbau von HNO_3 . In sucrosehaltigen Böden steigt NH_4 schon kurz nach der Gabe an, später beobachtet man ein Anwachsen von Nitrat, bas. Kationen u. elektr. Leitfähigkeit, einen Abfall von pH u. der Kolloiddispersion. (Soil Sci. 37. 179—201. März 1934.) GRIMME.

—, *Gartenkulturpräparate*. Vorschriften zur Herst. von Mischdüngern u. Schädlingsbekämpfungsmitteln. (Pharmac. J. 132 ([4] 78). 326—27. 24/3. 1934.) GRIMME.

W. Speyer, *Obstbaumcarbolinum als Schädlingsbekämpfungsmittel*. Obstbaumcarbolinum wirkt schon in Verd. 0,001% tödlich auf Fische. Am empfindlichsten sind die Fische mit hohem O_2 -Bedürfnis. Auf Regenwürmer wirkt es 0,5%ig. tödlich, 0,1 u. 0,05%ig. stark abschreckend. Die Fischwrkg. läßt keine sicheren Schlüsse auf die Insektizidität zu. Gegen Eier von *Psylla mali* sind 2%ig. Brühen von beträchtlicher Wrkg., auf Apfelblütenstecher war die Wrkg. ganz ungenügend, desgleichen auf Weidenblattkäfer. Die Eier der Kirschblütenmotte, der Obstbaumspinnmilbe, Spinnen u. Larven der Schildwanze lassen sich gut mit Carbolinum bekämpfen, Obstmaden, Obstbaumcapsiden dagegen nicht. Die insekticide Wrkg. hängt in hohem Maße von der Emulsionshaltbarkeit der Gebrauchslsgg. ab. (Z. angew. Entomol. 20. 565—89. März 1934. Stade.) GRIMME.

Karl Gösswald, *Die Wirkung des Kontaktgiftes Pyrethrum auf Forstschädlinge unter dem Einfluß der physiologischen Disposition der Schädlinge und der Einwirkung von ökologischen Außenfaktoren*. Die umfassenden Verss. ergaben, daß behaarte Raupen widerstandsfähiger gegen Pyrethrum sind als nackte. Dosis je nach Altersstadium 1—2 Ztr. je ha. Günstig zur Bekämpfung ist trockenes Wetter. Regen vor der Bestäubung schadet der Giftwrkg., Regen kurz hinterher nicht wegen der mechan. Einw. des W. Die Wrkg. des Giftes erfolgt sehr schnell, klingt jedoch nach einigen Stunden stark ab, so daß Schädigungen von Nutzinsekten wie Bienen nicht so sehr ins Gewicht fallen. Warmblüter reagieren nicht auf Pyrethrum. Pyrethrum wirkt als Nerven-Muskelgift auf Raupen, Puppen u. Imagines, die Nachwrkg. bis ins Puppen- u. Falterstadium erhöht die Allgemeinwrkg. beträchtlich. Das vergleichsweise mitgeprüfte Dusturan wird hergestellt durch Tränken von Kieselgur mit einem alkoh. Pyrethrum-extrakt, durch Beimischen von Mg-Silicat eingestellt auf 0,2% Pyrethringeh. (Z. angew. Entomol. 20. 489—530. März 1934. München.) GRIMME.

v. Schuckmann und **F. Peus**, *Die Stechmückenplage im Rheingau und die Möglichkeiten ihrer Bekämpfung*. Besprechung der Lebensbedingungen des Schädlings. Als Abwehrmaßnahmen kommen in Frage die Beseitigung aller Gewässer, welche als Brutstätten dienen können, u. die direkte Bekämpfung der Brut u. der fertig ausgebildeten Mücken durch Sprayverf. Die Brut wird am besten vernichtet durch Bedecken der Brutstätten mit öligen Fl. auf Basis von Petroleumfraktionen, die befruchteten Mücken müssen im Winter in ihren Schlupfwinkeln, Kellern usw., durch Besprühen mit den gleichen Mitteln oder mit Insektpulver abgetötet werden. Das sicherste Mittel ist jedoch die Trockenlegung der Brutstätten. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. 26. 131—54. März 1934.) GRIMME.

F. Scheffer, *Bestimmung des Nährstoffvorrates im Feldversuch und im Gefäßversuch nach Mitscherlich*. Verss. ergaben, daß die in der bisher üblichen Weise durchgeführte Best. des Bodennährstoffvorrates an P_2O_5 u. K_2O nach MITSCHERLICH nicht zu mit dem Düngungszustand des Bodens übereinstimmenden, sondern (bei Boden-Sandmischungen) zu stark überhöhten P_2O_5 - u. K_2O -Werten führt, u. daß die Beziehung zwischen Pflanzenertrag u. wirksamer Bodenmenge nicht durch die logarithm. Kurve MITSCHERLICHs, sondern besser durch eine hyperbol. Gleichung nach VAGELER auszudrücken ist. Die Wrkg. der Bodennährstoffe P_2O_5 u. K_2O ist eine andere wie die der Düngernährstoffe P_2O_5 u. K_2O . Es wird eine Berechnung des P_2O_5 -Nährstoffvorrates angedeutet, bei der die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten zwischen Bodennährstoff u. Pflanzenertrag, sowie Düngernährstoff u. Pflanzenertrag Voraussetzung ist. (Kühn-Arch. 38. 141—63. 1933. Halle a. S., Landw. Inst. d. Univ.) LUTHER.

Kunstdünger-Patent-Verwertungs-Akt.-Ges., Glarus, übert. von: **Markus Larsson**, Berlin, *Leugung von Rohphosphat*. Beim Aufschluß von Rohphosphat mit H_2SO_4 werden die Konz. der Aufschlußsäure u. die Rk.-Temp. derart gewählt, daß der gebildete Gips als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Der Rk.-M. werden kurze Gipskristalle zugesetzt, worauf das Semihydrat in Gips umkristallisiert wird. Nach Abtrennung der H_3PO_4 -Lsg. u. der kleineren Gipskristalle von den größeren führt man die kleinen

Krystalle in den Kreislauf des Verf. zurück. (Can. P. 317 337 vom 26/12. 1930, ausg. 17/11. 1931.) KARST.

Hubert Kappen, Bonn, *Herstellung eines kieselsäurereichen Phosphatdüngemittels* aus Hochofenschlacke u. Superphosphat, dad. gek., daß ein bei der unvollständigen Umsetzung beider Stoffe in der wss. Lsg. verbleibender Rest an Phosphorsäure durch Zusatz anderer bas. Stoffe, die gehaltreiche Fällungsprodd. mit Phosphorsäure liefern, wie Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate des Ca oder Mg, zur Ausfällung gebracht u. das gesamte Rk.-Prod. nach Abtrennung von der Lsg. in streufähige Form übergeführt wird. Unter Beschleunigung des Fällungsvorganges führt das Verf. zu kieselsäurehaltigen Düngemitteln, ohne daß ein Heruntersinken des P_2O_5 -Geh. unter den des als Ausgangsmaterial benutzten Superphosphats eintritt. (D. R. P. 569 732 Kl. 16 vom 1/3. 1931, ausg. 29/3. 1934.) KARST.

Hubert Kappen, Bonn, *Herstellung eines kieselsäurehaltigen Phosphorsäuredüngemittels* aus Hochofenschlacke u. Superphosphat, 1. dad. gek., daß Hochofenschlacke in Ggw. von W. mit Salzsäuresuperphosphat so vollständig zur Umsetzung gebracht wird, daß in dem von dem anhaftenden W. befreiten Rk.-Prod. keine wasserl. Phosphorsäure enthalten ist. — 2. daß zur Beschleunigung der Umsetzung die Rk.-M. wiederholt oder kontinuierlich zerrieben wird. — Das stark hygroskop. Salzsäuresuperphosphat wird nach dem Verf. in ein hochwertiges, lagerbeständiges Düngemittel von bester physikal. Beschaffenheit übergeführt. (D. R. P. 569 734 Kl. 16 vom 3/2. 1931, ausg. 24/3. 1934.) KARST.

Hubert Kappen, Bonn, *Herstellung kieselsäurereicher Phosphatdüngemittel* aus Hochofenschlacke u. Superphosphat nach Pat. 569 734, dad. gek., daß von unl. Rückständen befreite Lsgg. von Superphosphat mit gemahlener Hochofenschlacke so vollständig zur Umsetzung gebracht werden, daß in dem vom anhaftenden W. befreiten Rk.-Prod. keine wasserl. Phosphorsäure enthalten ist. Man erhält nach dem Verf. gehaltreichere Umsetzungsprodd. (D. R. P. 571 232 Kl. 16 vom 1/3. 1931, ausg. 6/4. 1934. Zus. zu D. R. P. 569 734; vgl. vorst. Ref.) KARST.

Hubert Kappen, Bonn, *Herstellung von Kieselsäure und Phosphorsäure enthaltenden Mischdüngern*, dad. gek., daß bekannte Stickstoff-, Kali- oder Phosphorsäuredünger mit einem Phosphat vermischt werden, das durch Behandlung von bas. Silicateschlacken, wie Hochofenschlacke, mit Superphosphat in Ggw. von W. oder mit Superphosphatlgg. hergestellt ist. Durch die Vermischung wird die Streufähigkeit, insbesondere von Kalkstickstoff u. Superphosphat, verbessert. (D. R. P. 572 899 Kl. 16 vom 19/4. 1931, ausg. 21/3. 1934.) KARST.

Hubert Kappen, Bonn, *Herstellung von kieselsäurereichen Phosphorsäuredüngemitteln* aus Hochofenschlacke u. Superphosphat, dad. gek., daß Hochofenschlacke in Ggw. von W. mit überschüssigem Superphosphat zur Umsetzung gebracht wird, so daß die vom Rk.-Prod. abgetrennte Lsg. eine saure Rk. aufweist. Es werden auf diese Weise wesentlich gehaltreichere Phosphate gewonnen. (D. R. P. 572 900 Kl. 16 vom 27/5. 1931, ausg. 24/3. 1934.) KARST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, dad. gek., daß man in insekticid oder fungicid wirkenden Ölen, wie Leicht-, Weiß-, Schmier-, Leucht- oder Paraffinöl oder Petroleum wasserlösliche Ester gesätt. oder ungesätt. höherer Fettsäuren, die am Alkoholrest eine endständige Sulfosäuregruppe enthalten, auflöst u. die erhaltene Lsg. mit W. mischt. Als Ester werden z. B. palmkernölfettsäure- oder ricinoloxäthansulfosaures Na verwendet. (Oe. P. 136 675 vom 16/11. 1932, ausg. 26/2. 1934. D. Prior. 23/11. 1931.) GRÄGER.

William Kelley Price, Selah, Wash., V. St. A., *Insekticid* zum Spritzen von Obstbäumen, bestehend aus einer wss. Emulsion von Naphthalin u. Öl, welches mit Hilfe der üblichen Emulgiermittel hergestellt ist. Damit eine größtmögliche Verteilung des Mittels über die zu schützenden Pflanzen erzielt wird, wird die Emulsion mit einem Druck von 250 Pfund/Quadratzoll oder mehr vernebelt. (A. P. 1 947 169 vom 14/3. 1930, ausg. 13/2. 1934.) GRÄGER.

Saccharin-Fabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg Südost, *Verfahren zur Bekämpfung von parasitischen Nematoden im Ackerboden*, dad. gek., daß p-Toluolulfochlorid (I) in den unbebauten Ackerboden gebracht wird. I kann auch in Mischung mit natürlichen oder künstlichen Düngemitteln ausgestreut werden. Die Nematoden, die in Form ihrer Cysten vorliegen, werden durch I zum Ausschlüpfen veranlaßt u. gehen dann an Nahrungsmangel zugrunde. (D. R. P. 594 558 Kl. 45 I vom 2/10. 1930, ausg. 19/3. 1934.) GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

M. E. Lipetz und M. M. Rimskaja, *Physikochemie des Flotationsprozesses und ihre Anwendung in der Technik*. VI. Einfluß oberflächenaktiver Substanzen auf die Benetzung von Mineralien als Grundlage der Flotationstheorie. (V. vgl. C. 1932. II. 2518.) Die Abhängigkeit der selektiven Benetzung von Mineralien (Fluorit, Molybdänit, Talkum usw.) durch W. u. KW-stoffe (Bzl., Petroleum usw.) von der Konz. des Zusatzes oberflächenakt. Substanzen (Alizarinrot, Saponin usw.) wird untersucht. Im Falle von hydrophilen Mineralien rufen Adsorptionsschichten oberflächenakt. Stoffe eine Erniedrigung der Benetzung hervor, wobei die vornehmlich in der apolaren Phase 1. Stoffe am wirksamsten sind. Bei hydrophoben Mineralien ist das Gegenteil festzustellen. Bei der Benetzung von Mineralteilchen durch W. an der Grenze W.-Luft verzögern die Adsorptionsschichten den Eintritt der an sich stets positiven Benetzung so stark, daß zunächst eine Nichtbenetzung vorgetäuscht wird. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 7. Nr. 7/8. 12—27. 1932. Moskau, Koll.-chem. Lab. d. Inst. f. Nichteisenm.)

GURIAN.

N. M. Lubman, *Physikochemie des Flotationsprozesses und ihre Anwendung in der Technik*. VII. Physikochemische Studien des Schaumzerstörungsprozesses. (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Zerstörung zweiphasiger Schäume durch Verdrängung des Schaumbildners (Toluidin, Metakresol, Terpeneol) durch Isoamylalkohol, Äthylacetat u. den Äthylester der Äthylmalonsäure wird untersucht, wobei die verschiedenen Methoden der Oberflächenfestigkeitsmessung miteinander verglichen werden. — Verss. an Saponinlsgg. zeigen, daß deren Oberflächenfestigkeit bereits durch geringe Amylalkoholkonz. auf Null reduziert wird. — Verss. mit dreiphasigen Schäumen ergaben deren Zerstörbarkeit nach derselben Verdrängungsmethode u. zwar durch Zusatz von Flotationsgiften-Schutzkolloiden (Saponin). (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 7. Nr. 7/8. 28—42. 1932. Moskau, Koll.-chem. Labor. d. Inst. f. Nichteisenm.)

GURIAN.

N. M. Lubman, *Physikochemie des Flotationsprozesses und ihre Anwendung in der Technik*. VIII. Sedimentrische Analyse von Schlämmen. (VII. vgl. vorst. Ref.) Betonung der beschränkten Anwendbarkeit der Siebmethode, der mkr. Analyse u. anderer üblicher Wege zur Unters. der Dispersitätsverteilung in Schlämmen u. ausführliche Besprechung der am aussichtsreichsten erscheinenden sedimentr. Analyse. — Verss., ausgeführt mit Mineralien hydrophoben u. hydrophilen Charakters (Calcit, Malachit, Talkum usw.) dispergiert in W., Bzl., Toluol usw., zeigten, daß zur Best. der primären Dispersität (nach der Zerkleinerung) eine Stabilisierung der Suspension der Analyse vorangehen muß. Als Stabilisatoren dienen Tannin, Alizarinrot, Oleinsäure, Isoamylalkohol u. Gelatine. Die in stabilisierten Schlammuspensionen gefundene Dispersitätsverteilung war unabhängig von der Viscosität des fl. Dispersionsmittels, sowie von seinen übrigen molekularen Eigg. — Auf Schlämme, die Komponenten mit sehr verschiedenen spezif. Gewichten enthalten, kann die Methode noch nicht angewandt werden. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 8. Nr. 1. 44—61. 1933. Moskau, Lab. f. Flotat.-Theorie u. Oberfl.-Erschein. d. Inst. f. Nichteisenm.)

GURIAN.

W. I. Truschlewitsch und L. M. Alexejew, *Einfluß des Zerkleinerungsgrades des Gutes auf die Flotation*. Unter Berücksichtigung der Literatur u. der in ausländ. Betrieben üblichen Arbeitsweise wurde an einem natürlich vorkommenden Cu-Erz die Wrkg. des Zerkleinerungsgrades auf die erhaltenen Konzentrate untersucht. Es zeigte sich, daß die Flotation grobkörnigen Gutes (< 65 Maschen) unter geeigneten Bedingungen sich günstiger gestaltet als die Verarbeitung von feinkörnigem Material (> 200 Maschen), u. daß der für die Flotation in Frage kommende Korngrößenbereich zwischen 0,01 mm × 0,01 mm u. 0,45 mm × 0,85 mm liegt. — In zahlreichen Tabellen werden die Einzelergebnisse wiedergegeben. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 8. Nr. 1. 26—43. 1933.)

GURIAN.

Eugen Piwowarsky, *Die Verlagerung der eutektischen Temperatur in Eisen-Kohlenstofflegierungen*. VI. weist durch die Aufnahme von Zeit-Temp.-Kurven an Schmelzen, welche aus Elektrolyteisen u. Zuckerkohle hergestellt wurden, nach, daß der dem Zementiteutektikum entsprechende Haltepunkt bei wiederholter Aufschmelzung zugunsten des dem Graphiteutektikum entsprechenden verschwindet. Er bestätigt damit die Feststellungen von RUER u. GOERENS (Stahl u. Eisen 38 [1918]. 422). Umrühren der Schmelze führt zur Erhöhung der eutekt. Temp., Schmelzüberhitzung zur Erniedrigung. Mit sinkendem C-Geh. nimmt die Neigung zur Unterkühlung

ab. Durch Nachsilizierung sinkt zunächst der Haltepunkt u. steigt erst allmählich wieder an. Ähnlich wirkt Mn-Zusatz, bei Ni tritt jedoch ein ständiges Sinken ein. Ebenso wurde Mo untersucht. An einer Legierung mit 4,05% C konnte bei ziemlich rascher Abkühlung eine Aufspaltung des Haltepunktes bei der Abkühlung beobachtet werden. (Stahl u. Eisen 54. 82—84. 25/1. 1934. Aachen.) WENTRUP.

Edwin Bremer, *Herstellung hochsiliciumhaltigen Eisengusses*. Es wird die Herst. von Gußstücken aus Legierungen mit 14,25% Si, gegebenenfalls unter Zusatz von 3,5% Mo u. 1% Ni, behandelt (Ausgangsmaterial, Flammöfen, Vergießen, Herst. der Formen). Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Herst. der Formen u. Kerne, da das Eisen sehr stark schrumpft. (Foundry 62. Nr. 3. 12—14. 40. März 1934.) WENTRUP.

G. W. Akimov, F. F. Chimuschin und S. A. Wruszewitsch, *Untersuchung auf dem Gebiet des kaltgewalzten nichtrostenden Stahls vom Austenittyp*. Die Aufgabe der Unters. ist, die Veränderung der mechan. Eigg. von nichtrostendem Stahl in Abhängigkeit vom Walzgrad bei der Kaltwalzung mit Zwischenabschreckungen zu verfolgen. Die Verss. wurden ausgeführt mit Cr—Ni-Material, welches Gehh. von 0,15 bis 0,26% C, 14,7—19,7% Cr, 6,8—8,4% Ni u. Rest Fe aufwies. Die Vf. geben eine umfassende Beschreibung der ausgeführten Verss. u. der erreichten Resultate. Man kommt zu folgenden grundlegenden Feststellungen: 1. Die Zunahme der Zahl der Zwischenabschreckungen beim Kaltwalzen von nichtrostendem Stahl beeinflusst nur unwesentlich die Festigkeit, steigert aber die Restdehnung. 2. Die Kaltwalzung ermöglicht, nichtrostenden Stahl mit Festigkeiten von maximal 150 kg/qmm u. Dehnungen über 8% zu erzielen. 3. Die Struktur des k. gewalzten, nichtrostenden Stahles mit Zwischenabschreckungen besteht aus deformiertem Austenit mit Ausscheidung von gleichmäßig verteilten Carbiden. 4. Die Korrosionswiderstandsfestigkeit erweist sich gegenüber der Atmosphäre u. dem Meerwasser als ausreichend. 5. Eine stärkere Deformation bei den aufeinanderfolgenden Stichen in der Walze ruft eine Abnahme der Ausfüllung der Ferritbestandteile u. somit eine kleinere Umwandlung des Austenits hervor. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 13. Nr. 9. 59—71. 1933.) HOCHST.

S. A. Kasejew, *Schnelldrehstahl mit einer Chrombasis*. Die Verss. wurden mit der Absicht durchgeführt, den W-Geh. n. Schnelldrehstähle durch Cr zu ersetzen, da W nach Rußland eingeführt werden muß. Es folgt eine Beschreibung der Herst. der Stähle mit verschiedenen Cr-Gehh. u. einer Tabelle mit Analysen derselben. Eine theoret. Betrachtung über den Einfluß zweier Gruppen von Legierungselementen auf die Lage der A₁- u. A₃-Punkte wird eingefügt, u. zwar besteht die 1. Gruppe aus Ni, Mn u. C, u. die 2. aus Cr, W, V u. Mo. Sodann gibt Vf. eine Beschreibung der Gefügeausbildg. der im Gußzustand vorliegenden Schnelldrehstähle u. stellt fest, daß die 1. Gruppe der Legierungselemente hauptsächlich zur Bildg. von harter Lsg., die 2. Gruppe hauptsächlich zur Bildg. von Carbiden in den Stählen geführt hat. Es folgt im einzelnen die Beschreibung der Beeinflussung der Schnelldrehstähle durch die vorgenannten Elemente. Zur Beurteilung der Natur der harten Lsg. in den Stählen werden diese im Gußzustand bei verschieden hohen Tempp. (200—700°) angelassen u. die Gefügeveränderungen metallograph. untersucht. Es werden Proben der Vers.-Stähle ausgeschmiedet u. sodann therm. behandelt. Bei diesen wird der Einfluß der Höhe der Härtetemp. auf die ROCKWELL-Härte u. die Schneidgeschwindigkeit ermittelt. In einer Tabelle werden für sämtliche Vers.-Stähle die Analysen, günstigste Härte- u. Anlasttemp., Abschreckmittel u. Schneidgeschwindigkeiten zusammengestellt. (Metallurg [russ.: Metallurg] 8. Nr. 8. 28—36. Nr. 9. 49—57. 1933.) HOCHSTEIN.

Atomi Asawa, *Zum Zustandsdiagramm Eisen-Aluminium*. Auf Grund röntgenograph. u. mkr. Unterss. vervollständigt der Vf. das Diagramm Fe-Al u. stellt dabei im besonderen das Bestehen der Verb. (FeAl)_n, FeAl₂, Fe₂Al₅ u. FeAl₃ fest. Von diesen entstehen die ersten 3 durch peritekt. Umsetzungen der Schmelzen mit α -, FeAl-, FeAl₂-Kristallen, während die vierte unmittelbar aus der Schmelze kristallisiert. FeAl₃ bildet ein Eutektikum mit reinem Al, ein zweites mit Fe₂Al₅. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 22. 803—19. Okt. 1933.) WENTRUP.

S. I. Wolfsson, *Das Fließen von Kesseleisen bei hohen Temperaturen*. Die heutigen Wärmekraft- u. Crackanlagen arbeiten bei hohen Tempp. u. großen Drucken. Bei diesen Betriebsbedingungen verliert das Material seine Härte, es beginnt zu fließen. Es ist daher von allerwichtigster Bedeutung, genaue Betriebskenntnisse des Konstruktionsmaterials zu besitzen. Der Vf. hält die Beantwortung folgender Fragen für unerlässlich: 1. Wie muß das Konstruktionsmaterial bei den gegebenen Arbeitsbedingungen (Temp. u. Druck) beschaffen sein? 2. Wie müssen die zulässigen Material-

spannungen für den in Aussicht genommenen Betrieb der Anlagen sein? 3. Sind für gegebene Konstruktionen die theoret. Rechnungswerte der Materialwiderstände anwendbar? Die gestellten Fragen beleuchtet der Vf. auf Grund eigener Unterss. u. Erfahrungen, die er bei der Festlegung der Fießgrenzen u. der Gesetze des Fießens für einen Stahl „2“ erlangt hat. Der zur Unters. herangezogene Stahl hat die Zus. 0,13% C, 0,23% Mn, 0,065% Si, 0,081% P, 0,032% S u. wird zur Herst. von Abdampfern u. Rektifikationskolonnenapp. benutzt. Für diesen Stahl wird auf Grund der eingehend geschilderten Unterss. die Abhängigkeit von Spannung u. Temp. für das kürzeste Fießen von 10⁻⁶/Stde. als Maß, bei welchem die Verlängerung für ein Betriebsjahr 1% beträgt, graph. aufgetragen. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlenosti] 13. Nr. 10. 1—17. 1933.) HOCHSTEIN.

G. L. Bailey, *Undichtigkeit in Nichteisenmetallguß*. Die Hauptursachen von undichtem Guß sind die Schwindung beim Abkühlen, das Freiwerden von Gasen u. Gasaufnahme. Alle drei Faktoren werden ausführlich behandelt u. Mittel zu ihrer Vermeidung angegeben. (Foundry Trade J. 50. 175—78; Metal Ind., London 44. 293—96. März 1934.) GOLDBACH.

J. H. Cheetham, *Die Vermeidung von Undichtigkeiten in Nichteisenmetallguß*. (Vgl. vorst. Ref.) Prakt. Anweisungen für die Anwendung von P, B, Zn, Mn, Si, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaSO₄, Glas, Borax, Holzkohle, NaCl, (NH₄)Cl, ZnCl₂, NaHCO₃ u. BaSO₄ zum Entgasen u. Desoxydieren von Schmelzen, sowie von Ni, Mn u. Fe zum Verdichten des Gusses. Es werden Zusätze behandelt, die der Reinigung der Schmelze [P, B, CuO, Ni, Zn, Mn, Si, Sodaasche, NaCl, Holzkohle, Silica, Ca(OH)₂, BaSO₄], der Steigerung der Fluidität (P, Al, Zn, NH₄Cl, ZnCl₂) u. der Härte (Ni, Mn, Mg, Si, Fe, Cu) dienen. Poröser Guß hat entweder W.-Dampf (mechan. Fehler), oder Einschlüsse von Metalloxyden (chem. Fehler), oder Gase, wie O, SO₂, CO u. CO₂ (mechan. Fehler) zur Ursache. Abhilfe ist möglich im ersten Falle durch Änderung der Sandfeuchtigkeit, der Sandkorngröße u. der Gießtemp., im zweiten Falle durch Änderung der Charge (Schrottzusatz), der Beschickungsweise u. der Gießtemp., u. im dritten Falle durch Änderung der Schmelzföhrung (Luft- u. Öldruck, Bedeckung der Schmelze, Erhitzung, Brennstoff) oder der Gießtemp. (Iron Age 133. Nr. 6. 21—24. Nr. 7. 28—29. 30. 72. Febr. 1934.) GOLDBACH.

W. H. Hannay und James Bryden, *Elektrolytzink aus dem von Blei- und Zinn-schlacken gewonnenen Staub*. Beschreibung der Entw. u. prakt. Ausführung des Verf. (Canad. Min. metallurg. Bull. 1934. 141—64. März. Trail, B. C., Consolidated Mining & Smelting Comp. of Canada, Ltd.) GOLDBACH.

N. N. Muratsch, *Über die Kupferentfernung aus komplexen Cu-Pb-Sn-Sb-Legierungen*. Vergleichsverss. zeigen, daß das Cu durch zweimalige Verschmelzung der Legierung mit PbO bei etwa 900° nahezu vollständig entfernt werden kann. Mit PbS waren die Ergebnisse weniger günstig, da eine höhere Temp. gewählt werden mußte, u. außerdem eine Einwanderung von Schwefel in die Schmelze unvermeidlich war. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 8. Nr. 1. 99—100. 1933.) GURIAN.

G. D'Arigny, *Das Einformen von Aluminiumbronze und eine Methode zur Feststellung der Güte des Gusses*. (Rev. Fonderie mod. 23. 102—05. 10/4. 1934.) GOLDBACH.

G. Volkert, *Über die elektrolytische Aufarbeitung edelmetallhaltiger Gekrätzaschen*. Ein Verf. wird angegeben, das nur auf nassem Wege u. in einem Arbeitsgang durch direkte Elektrolyse der sog. Gekrätztrübe ohne die bisher notwendigen Legierungs- u. Schmelzprozesse Au u. Ag aus den Gekrätzaschen wiedergewinnt. Die Verb. des Lösungsvorganges der Metalle in der Cyanidlauge u. der elektrolyt. Abscheidung der gel. Metalle, die „Elektrolyse im heterogenen Medium“ verhindert allzu großen Cyanidverbrauch, beschleunigt den Lösungsvorgang u. liefert einen edelmetallreichen Kathodenbelag. Die durch Röhren hochgeschwämmte M. in der Cyanidlauge wird durch geeignete konstruktive Anordnung zwischen den Elektroden in Schwebe gehalten. Jedes Metallteilchen kommt oft mit der Anode in Berührung, ist also gewissermaßen einem anod. Lösungsvorgang ausgesetzt. Kathod. findet die Ausscheidung des größten Teils des gel. Au u. Ag statt. Da sich aus dem komplexen Cyanidion stets wieder das zur Lsg. befähigte Cyanion regeneriert, ist die Rk.-Fähigkeit immer die gleiche. — Mitteilung von Vers.-Ergebnissen. (Metallbörse 24. 437—38. 7/4. 1934. Karlsruhe, Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.) GOLDBACH.

W. Broniewski und K. Wesolowski, *Über den Aufbau der Gold-Kupferlegierungen*. Auf einige Widersprüche in der Literatur über den Aufbau des Systems Au-Cu wird hingewiesen. Die von Vf. angestellte sorgfältige Nachprüfung bestätigte die Bldg. der Verb. AuCu u. AuCu₂ im festen Zustand. Mischungen treten nur in dem Gebiet von

ungefähr 65,5—62% Au auf, u. sind daran kenntlich, daß AuCu martensit. Struktur besitzt, die anderen Au-Cu-Legierungen jedoch polyedr. aufgebaut sind. Für die von HAUGHTON u. PAYNE angegebene Verb. Au₂Cu₂ ließen sich keinerlei Anzeichen entdecken. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 370—72. 22/1. 1934.) GOLDBACH.

E. F. Lake, *Messung der Dichte, Härte, Elastizität usw.* Zusammenfassende Betrachtungen. (Heat Treat. Forg. 20. 22—24. Jan. 1934.) EDENS.

J. B. Johnson, *Ermüdungskennzeichen bei Spiralfedern.* (Iron Age 133. Nr. 11. 12—15. Nr. 12. 24—26. 22/3. 1934. Dayton/Ohio, Materials Branch U. S. Air Corps.) H. J. v. SCHWARZE.

Hermann Möller und Josef Barbers, *Über die röntgenographische Messung elastischer Spannungen.* Es wurde geprüft, unter welchen Umständen an röntgenograph. gemessenen Spannungen an der Oberfläche ein Schluß auf die mittlere Gesamtspannung in der Probe möglich ist. Theoret. Überlegungen u. Verss. mit Probestäben aus Stählen u. Duralumin, die in einer Zerreißmaschine bekannten Spannungen unterworfen wurden, führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Genauigkeit der Spannungsmessung in dem bei der Aufnahme belichteten kleinen Flächenstück ist verhältnismäßig groß. Bei Eisen wird leicht eine Genauigkeit von etwa 2 kg/qmm erreicht. 2. Die Spannungsverteilung über den Querschnitt eines Probestabes in der Zerreißmaschine ist im allgemeinen ungleichmäßig. Bei gewöhnlicher Einspannung treten von den festen Einspannköpfen der Maschine aus mit der Belastung unregelmäßig wechselnde zusätzliche Biegespannungen auf. Bei verbesserter Einspannung (WELTERSche Einspannung) wurden ebenfalls zusätzliche Biegespannungen gefunden. Sie sind darauf zurückzuführen, daß es nur selten gelingt, völlig gerade eigenspannungsfreie Probestäbe herzustellen. 3. Bei ungleichmäßiger Spannungsverteilung wurden erhebliche Überschreitungen der im Zugvers. gültigen Streckgrenze beobachtet. Bei Zugspannungen mit überlagerter Biegespannung betrug die Erhöhung etwa 40%. 4. Eine prakt. Anwendung des röntgenograph. Meßverf. zur Ermittlung von örtlichen Oberflächenspannungen ist ohne weiteres möglich. Besonders geeignet erscheint das Röntgenverf. für die Erfassung ungleichmäßiger Spannungsverteilungen, z. B. der Spannungsverteilung in Schweißnähten oder der Spannungsverteilung in der Umgebung von Werkstoffehlern. Auch für die Unterss. über die Erhöhung der Streckgrenze erscheint das Röntgenverf. besonders wertvoll. 5. Für den Schluß von den Spannungen an der Oberfläche auf die mittlere Gesamtspannung ist die Spannungsverteilung über den Querschnitt der Probe entscheidend. Bei gleichmäßiger Spannungsverteilung liefert eine Röntgenaufnahme an beliebiger Stelle der Oberfläche auch die mittlere Gesamtspannung. Bei Biegespannungen mit linearer oder nahezu linearer Spannungsverteilung liefert der Mittelwert aus 2 Aufnahmen an gegenüberliegenden Stellen des Querschnitts ein Maß für die mittlere Spannung. Wenn die Spannungsverteilung stark von der linearen abweicht, ist ohne nähere Kenntnis der Spannungsverteilung die mittlere Spannung röntgenograph. nicht meßbar. Wie weit unter diesen erschwerten Umständen die prakt. Verwendung zur Messung etwa in einem Bauwerk möglich ist, muß erst durch weitere Verss. geprüft werden. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 16. 21—31. 1934.) SKALIKS.

P. Ludwik und R. Scheu, *Bruchgefahr und Röntgenstrahleninterferenz.* Nach REGLER (C. 1933. II. 931) erfolgt der Bruch bei demselben Werkstoff immer bei der gleichen Interferenzlinienbreite, unabhängig von der Vorbehandlung u. der Beanspruchungsart. Hiernach wäre der Breitenhöchstwert maßgebend für die Bruchgefahr. Vff. haben an einigen typ. Beispielen geprüft, ob die Ermittlung der Bruchgefahr lediglich aus der Breite der Interferenzlinien allgemein zulässig erscheint. Untersucht wurden weiche u. harte, geglühte u. vergütete u. unlegierte u. legierte Stähle nach der Kegelreflexionsmethode von REGLER (C. 1932. I. 2231). Ionenröhre mit Fe-Antikathode bei 26 kV_{max} u. 30 mA. Vor der Bestrahlung wurden die zu untersuchenden Flächen etwa 0,1—0,2 mm tief mit h. Königswasser abgeätzt. Zur Ausmessung der Interferenzlinien diente statt des von REGLER benutzten Meßmikroskops, dessen Anwendung wegen der meist unscharfen Begrenzung der Interferenzlinien unmöglich war, ein lichtelektr. Registrierphotometer von ZEISS. Gemessen wurde die größte Linienbreite b_0 u. die „Halbwertsbreite“ b_m . Wegen der erwähnten Unschärfe der Ränder sind die Halbwertsbreiten viel genauer. Neben Zugverss. wurden Dauerverss. auf einer Dauerbiegemaschine u. einer Drehschwingmaschine mit 3000 Wechsel in der Min. vorgenommen. — In allen untersuchten Fällen waren die Interferenzlinien an den Bruchstellen bei stat. Beanspruchung wesentlich breiter als bei wechselnder Be-

anspruchung. Harte Vergütung bewirkte fallweise sogar noch eine stärkere Verbreiterung als die Brucheinschnürung. Jedenfalls erwies sich die bei Bruchcintritt gemessene Verbreiterung wesentlich abhängig von der Art der Beanspruchung u. Vorbehandlung. Die aus der Interferenzlinienbreite ermittelte Gitterstörung ist eben gar nicht die Ursache des Bruches. Dieser wird erst ausgelöst durch die bei der Bruchbeanspruchung auftretenden Spannungen u. elast. Verformungen, die aber keine oder höchstens eine nur relativ sehr geringe Verbreiterung der Interferenzlinien bewirken. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13. 257—61. 13/4. 1934. Wien.) SKALIKS.

L. Thomassen und D. M. McCutcheon, *Röntgenographische Bestimmung der Tiefe der Kaltbearbeitung*. Als Tiefe der Kaltbearbeitung bezeichnen Vff. denjenigen Abstand von der Oberfläche, bei welchem eine Gitterdeformation im Röntgenbild nicht mehr nachweisbar ist. Diese Größe läßt sich folgendermaßen bestimmen: Nach dem Anlassen wird eine Röntgenaufnahme (DEBYE-SCHERRER) des Probekörpers hergestellt. Dann wird das Prüfstück unter genau kontrollierten Bedingungen bearbeitet, geätzt, um eine bestimmte Dicke der Oberfläche zu entfernen u. röntgenograph. untersucht. Ist eine Gitterdeformation noch nachweisbar, dann wird nochmals geätzt u. eine neue Aufnahme hergestellt. Diese Prozedur wird wiederholt, bis das zuerst erhaltene Diagramm des unbearbeiteten Werkstoffs wieder erscheint. Diese Methode gründet sich auf die Erfahrung, daß das Röntgenbeugungsbild prakt. durch eine Schicht von weniger als 0,001 in. erzeugt wird, wenn der Röntgenstrahl unter 10° gegen den flachen Probekörper gerichtet wird. — Es wurde k. gewalztes, angelassenes Messing (70—30) durch Fräsen u. Pb-haltiges Messing (61,7 Cu, 35,0 Zn, 3,2 Pb) durch Drehen bearbeitet. Die Tiefe der Kaltbearbeitung wächst rascher mit der Steigerung des Vorschubes als mit der der Spantiefe. (Abweichung von den Ergebnissen von DIGGES, C. 1933. II. 3186, für Stahl.) Bei Anwendung eines stumpfen Arbeitsstahles wurde die Tiefe der Kaltbearbeitungszone um mehr als 300% vermehrt, außerdem machte sich eine starke Orientierung bemerkbar. — Eine Steigerung der Geschwindigkeit beim Drehen hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Tiefe der Kaltbearbeitung. (Mech. Engng. 56. 155—57. März 1934. Univ of Michigan.) SKALIKS.

H. Bauernmeister, *Korrosionsversuche mit Schrauben in Aluminiumlegierungen. Verhalten bei Verwendung verschiedener Werkstoffe in Seewasser und Seeluft*. Schraubenverbb. in Geräten aus Al-Legierungen fressen sich bei Angriff durch Seewasser so fest, daß ein Lösen ohne Beschädigung des Blechs oder der Schraube unmöglich ist. Zur Behebung dieser Mängel sollte das günstigste Schraubenmaterial durch Erprobung bei wechselndem Aufenthalt in Seewasser u. Seeluft, bei dauerndem Aufenthalt in Seewasser u. bei dauerndem Aufenthalt in Seeluft ermittelt werden. — Am weitaus günstigsten verhielten sich Messingschrauben in den Leichtmetallblechen, P-Bronzeschrauben sind dagegen vollkommen ungeeignet. Eisenschrauben brachten mittelmäßige Ergebnisse. Ob die Schrauben in Silumin oder KS-Seewasserbleche eingeschraubt waren, spielte bei der Lösbarkeit keine Rolle. Gefettete Schrauben ließen sich leichter lösen als nichtgefettete. Die angebliche Überlegenheit von Kollagöl gegenüber dem üblichen Maschinenöl trat dabei nicht in Erscheinung. Die schärfste Korrosionsbeanspruchung im Hinblick auf das Festfressen der Schrauben stellt wechselnder Aufenthalt in Seeluft u. Seewasser u. anschließendes Lagern der Proben dar. Fällt das anschließende Lagern fort, so verbessern sich die Ergebnisse etwas. Am günstigsten verhielten sich die Schrauben, die dauernd im Seewasser gewesen waren. Bei diesen ist auch ein Lagern der Korrosionsproben ohne Einfluß. Bei wechselndem Aufenthalt in Seewasser u. Seeluft u. auch bei dauerndem Aufenthalt in Seewasser war Silumin dem KS-Seewasser in der Oberflächenkorrosion unterlegen. (Z. Metallkunde 26. 34—37. Febr. 1934. Kiel.) GOLDBACH.

P. J. Holmquist und E. O. E. Tydén, Stockholm, *Anreichern von Erzen*. Die Erze mit scharfkristallin. Struktur werden erhitzt u. danach einer leichten Zerkleinerung unterworfen. Man erhitzt bis auf ca. 500—600° u. erhält auf diese Weise grobkörniges, leicht verarbeitbares Material. Das Verf. eignet sich besonders zur Verarbeitung von Fe-Erzen. (Schwed. P. 74 313 vom 16/10. 1929, ausg. 24/5. 1932.) DREWS.

Groover J. Holt, Crosby, Richard O. Hocking, Nashwauk, Amel E. Matson, Hibbing, und Arthur K. Knickerbocker, St. Paul, Minn., V. St. A., *Aufbereitung von Erzen*, besonders kieselsäurereichen Mn u. Fe enthaltenden Erzen, aus denen die SiO₂ abgetrennt werden soll. Das auf eine bestimmte maximale Korngröße zerkleinerte

Erz wird entschlämmt u. das entschlämmte Prod. für sich aufbereitet. Die bei der Entschlammung u. Aufbereitung anfallenden Schlämme werden nach einem Eindicken flотиert. Die Flotationskonzentrate werden wiederum flottiert u. die Abgänge den Schlämmen vor dem Eindicken beigemischt. (A. P. 1939 119 vom 21/5. 1930, ausg. 12/12. 1933.)

GEISZLER.

Annibale Moreschi, Rom, *Behandlung von Metalloxyden mit Kohlenwasserstoffen*. Vorerhitzte KW-stoffe werden in einer Rk.-Kammer mit Metalloxyden bei Temp. von 400—700° zusammengebracht, die Metalle werden dann eingeschmolzen, während die gebildeten KW-stoffdämpfe kondensiert werden. Die Restgase werden nach Entfernung von H₂S wieder in die Rk.-Kammer zurückgeleitet. (Can. P. 315 812 vom 3/5. 1928, ausg. 6/10. 1931.)

K. O. MÜLLER.

A. O. Smith Corp., Milwaukee, Wis., übert. von: **Austin Gudmundsen**, Wauwatosa, Wis., V. St. A., *Eisenmetallurgie*. Zur Red. von Fe-Erz wird ein Gemisch des Erzes u. eines Flußmittels (Kalkstein) auf Temp. unterhalb der Sintertemp. des Erzes erhitzt (auf 850—1000°), bituminöse Kohle zugesetzt u. die Mischung bis nahe auf die Sintertemp. erhitzt; zu dieser erhitzten Mischung wird unerhitztes Erz zugegeben, u. zwar in gleicher Menge wie die Ausgangsmenge; die ganze Charge wird dann durcheinander gemischt u. geschmolzen. — Aus dem Erz wird in wirtschaftlichem Verf. Eisen gewonnen. (A. P. 1941 983 vom 21/3. 1932, ausg. 2/1. 1934.)

HABEL.

Société d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine, Frankreich, *Schnelle Entphosphorung von stark oxydierten Stählen*, die verhältnismäßig P-arm sind. Es wird das Verf. nach F. P. 724368; C. 1932. II. 2523 durchgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß eine bas. Schlacke verwendet wird, die einen stark herabgesetzten Geh. an FeO oder gar kein FeO enthält. Eine gleichzeitige Entphosphorung u. Desoxydation wird dadurch durchgeführt, daß durch innige Berührung des geschmolzenen Stahles mit einer bas. geschmolzenen Schlacke augenblicklich ein bas. Phosphat gebildet wird durch Umsetzung einer gewissen Menge des im Stahl gel. FeO u. durch Verb. der Oxydationsprod. des P mit der Base der bas. Schlacke. — Das Verf. ist z. B. anwendbar bei überblasenen Thomasstählen, deren P-Geh. 0,03—0,07% beträgt u. auf unter 0,02% herabgesetzt werden soll. (F. P. 755 451 vom 25/8. 1932, ausg. 25/11. 1933.)

HABEL.

„Feuerfest“ **Steinstoff G. m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von Trockenstahlgußformen* mit einem gekörnten Grundstoff, 1. dad. gek., daß an Stelle von Schamotte als Grundstoff ein anderes natürliches, feuerfestes Mineral grobkörnig verwendet wird. — 3 weitere Ansprüche. Es kommen vor allem Quarzite in Frage, die erheblich billiger sind als Schamotte. Jedes Korn des Grundstoffs soll mit einem Graphitüberzug versehen sein. (Schwz. P. 163 324 vom 14/3. 1932, ausg. 2/10. 1933. D. Prior. 26/3. 1931.)

GEISZLER.

Fried. Krupp Grusonwerk, Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Destillation von Zink* oder anderen leicht flüchtigen Metallen in Muffeln, die in einem Drehrohr untergebracht sind. Die Abführung der Muffelrückstände oder der Zinkdämpfe aus den Muffeln oder ihre Beschickung geschieht durch einen Kanal, der durch die Seitenwand des Drehrohrs geführt ist. Das äußere Ende des Kanals kann in ein um das Drehrohr schraubenförmig gelegtes Rohr münden, in das ein oder mehrere Ventile eingebaut sein können, die einen Luftzutritt zur Muffel verhindern. Bei der Entfernung der Muffelrückstände auf die angegebene Weise wird der Vorteil erreicht, daß sich Zinkdämpfe auf ihnen nicht niederschlagen können, weil die Abführung der Dämpfe u. Rückstände an verschiedenen Stellen der Muffel erfolgen kann. (E. P. 398 573 vom 19/4. 1932, ausg. 12/10. 1933. D. Prior. 12/2. 1932.)

GEISZLER.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Autotypie-Zink* mit einem Pb-Geh. von weniger als 1,3% u. einem Fe-Geh. von weniger als 0,025%, gek. durch einen Mg-Geh. von 0,005 bis 0,8, vorzugsweise 0,1%. (Oe. P. 136 272 vom 24/9. 1930, ausg. 25/1. 1934. D. Prior. 18/10. 1929.)

KITTLER.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. *Zink für Autotypie*. Man verwendet ein Pb- u. Fe-armes Zn, das 0,01—0,6% Mg enthält. (Belg. P. 373 808 vom 29/9. 1930, Auszug veröff. 13/3. 1931. D. Prior. 18/10. 1929.)

HLOCH.

International Nickel Co. of Canada, Ltd., Copper Cliff, Ontario, Canada (Erfinder: **William Townley Mac Donald**, Canada), *Flotieren von sulfidischen Kupfer-Nickel-Erzen*. Die Flotierung wird mit einer Trübe vorgenommen, die neben den gebräuchlichen Sammlern u. Schäumern u. ZnSO₄, ein l. Cyanid, z. B. NaCN, enthält. Das gesamte Ni tritt in den Schaum, während das Cu im Rückstand verbleibt, der in

üblicher Weise flotiert wird. (Aust. P. 9202/1932 vom 14/9. 1932, ausg. 23/11. 1933. A. Prior. 23/9. 1931.) GEISZLER.

Henry Howard Stout, Douglas, Ariz., V. St. A., *Raffination von Kupfer*. Teilref. nach E. P. 317 399; C. 1930. I. 3828. Nachzutragen ist: Die Red. des Cu₂O in dem nach dem Blaseprozeß erhaltenen Cu erfolgt in einer mit einem wärmeisolierenden Stoff, z. B. MgO oder Asbest, ausgekleideten Trommel, die innen mit einer Auskleidung aus einem feuerfesten Baustoff versehen ist. Die beiden Auskleidungen sind durch ein Blech aus Chromstahl oder einem anderen metall. Stoff hoher Warmfestigkeit voneinander getrennt. Durch dieses Blech soll verhindert werden, daß fl. Cu in den wärmeisolierenden Teil der Auskleidung gelangt u. so das Wärmeleitvermögen dieser Schicht erhöht. Die Vorr. ermöglicht das Warmhalten des überhitzt eingefüllten Cu ohne besondere Heizung. (Can. P. 307 821 vom 17/7. 1929, ausg. 13/1. 1931.) GEISZLER.

Theodor Laible, Zürich, *Reinigen von geschmolzenen, metallischen, kupferhaltigen Werkstoffen*, 1. dad. gek., daß man dem Schmelzgut CaF₂, CuO, SiO₂, CaCO₃ u. Na₂S₂O₇ zusetzt. — 2 weitere Ansprüche. Das Reinigungsmittel, das den Kupferlegierungen, besonders Neusilber, Bronze, Rotgüß oder Messing in einer Menge von etwa 1% zugesetzt wird, führt neben einer Reinigung auch eine Entgasung der Schmelze herbei, so daß porenfreie Gußstücke erzielt werden. (Schwz. P. 163 948 vom 8/7. 1932, ausg. 16/11. 1933.) GEISZLER.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Henry M. Koll**, Hinsdale, Ill., V. St. A., *Glühen von Kupfer*. Als Baustoff für die Gleitschienen, auf denen die Kupferblöcke durch den Ofen befördert werden, wird eine nickelfreie Fe-Cr-Legierung mit vorzugsweise 68% Fe, höchstens 1% C, Rest Cr verwendet. Im Gegensatz zu Ni enthaltenden Fe-Cr-Legierungen, die an sich die für den angegebenen Zweck notwendige hohe Hitzbeständigkeit besitzen, wird ein Abschaben des Cu von den Blöcken u. damit eine Bldg. von Cu-Oxyden vermieden. (A. P. 1 936 199 vom 6/10. 1931, ausg. 21/11. 1933.) GEISZLER.

General Electric Co., New York, *Glühen von Gegenständen aus Messing oder anderen Legierungen*, die leicht verdampfbare Metalle enthalten, in nicht oxydierender Atmosphäre, besonders in H₂. Um eine Verdampfung des Zn in nennenswertem Ausmaß zu verhüten, nimmt man die Glühung in ruhender Atmosphäre vor. Die Menge an Zn, die bis zur Sättigung der Ofenatmosphäre verdampft, ist so gering, daß eine Veränderung der Zus. des Glühgutes nicht festzustellen ist. Beim Arbeiten in Glühtöpfen hält man die Gasmenge dad. möglichst gering, daß man den Innenraum mit dem Glühgut möglichst ausfüllt. Bei ununterbrochenem Ausglühen von Gut ist dafür zu sorgen, daß an der Beschickungs- u. Entleerungsöffnung des Ofens kein Gas entweicht. (F. P. 756 288 vom 30/5. 1933, ausg. 7/12. 1933. E. Prior. 31/5. 1932.) GEISZLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: **William F. Zimmerli**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Desoxydation von Messing* mittels Na. Das Na wird in Form einer Legierung mit Zn in das geschmolzene Metall eingeführt, wodurch eine vorzeitige Verdampfung des Na verhütet wird. Die Vorlegierung soll etwa 2% Na enthalten. An Stelle von Zn kann in gewissen Fällen auch Pb als Träger für das Na dienen. (A. P. 1 937 934 vom 3/2. 1932, ausg. 5/12. 1933.) GEISZLER.

J. Stone & Co. Ltd., England, *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 0,5—5% Cu, 0,5—3% Ni, 0,1—2,5% Mg, 0,2—2,5% Si, 0,2—2% Fe, bis zu 1% Ce, Rest Al. Infolge des Geh. an Ce besitzt die Legierung besonders feinkörnige Struktur. Außerdem verträgt sie einen höheren Geh. an Fe, ohne daß dieser ihre günstigen Eigg. schädlich beeinflusst. Das Ce wird in Legierung mit Al in die Schmelze der übrigen Legierungsbestandteile eingeführt. Eine geeignete Vorlegierung besteht z. B. aus 5% Ce, 10% Fe, Rest Al. Zur Steigerung der mechan. Eigg. wird die Legierung von einer Temp. zwischen 480—570° abgeschreckt u. bei unter 300° angelassen. In gewissen Fällen kann das Glühen u. Abschrecken vor dem Anlassen auch unterbleiben. (F. P. 757 625 vom 26/6. 1933, ausg. 29/12. 1933. E. Prior. 29/6. 1932.) GEISZLER.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Edgar H. Dix Jr.**, Oakmont, Pa., und **Louis W. Kempf**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Aluminiumlegierungen* mit 5—20% Mg. Die Werkstoffe werden 5—20 Stdn. lang bei einer Temp. zwischen 250 u. 450° geglüht. Die höheren Temp. werden bei den Legierungen mit höherem Geh. an Mg angewendet. Die Abkühlung von diesen Temp. soll man bis auf 300° langsam, z. B. im Ofen, vornehmen. Die weitere Abkühlung auf Raumtemp. erfolgt an der Luft. Schnell abgekühlte Gegenstände können bei einer Temp. unter 200° angelassen werden. Durch

die Wärmebehandlung werden sowohl die Zugfestigkeit als auch die Dehnung des Werkstoffs gesteigert. (A. P. 1 945 737 vom 23/12. 1930, ausg. 6/2. 1934.) GEISZLER.

Hans Vogt, Berlin-Dahlem, *Verwendung einer Aluminiumlegierung zur Herstellung von akustischen Schwingungskörpern*, besonders Lautsprechermembranen. Die Legierung besteht aus 0,4% Si, 0,5% Fe, 0,1% Cu, 2,2% Mg, Rest Al. Nach dem letzten Glühen soll die Legierung mit einem Abwalggrad von mindestens 98% k. gewalzt werden. Die hohe Festigkeit besitzenden Werkstoffe lassen sich zu Folien von beträchtlicher Breite (über 0,5 m) auswalzen. (D. R. P. 589 857 Kl. 40 b vom 6/5. 1931, ausg. 15/12. 1933.) GEISZLER.

American Machine & Foundry Co., New York, V. St. A. (Erfinder: **W. J. Hawkins**), *Herstellung von Metallfolien* unter Verwendung einer *Mg-Pb-Legierung*, dad. gek., daß diese Legierung in Form einer bei dem F. des Pb gesätt. oder fast gesätt. festen Lsg. von Mg in Pb (ca. 0,25—0,50% Mg) benutzt wird, u. daß die so erhaltene Legierung in dünne Folien ausgewalzt wird. — Die Folie läßt sich leicht zu einer Dicke von 0,0108 mm auswalzen; sie dient als Ersatz für Sn-Folie. (Schwed. P. 74 216 vom 19/6. 1928, ausg. 10/5. 1932.) DREWS.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloomfield, und **William C. Lilliendahl**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von nahezu kohlenstofffreien Sinterkörpern aus Pulvern von kohlenstoffhaltigen hochschmelzenden Metallen*, besonders Ta. Das C enthaltende Ta wird mit einer zur Oxydation des C ungenügenden Menge Ta-Oxyd vermischt, die Mischung in Formen gepreßt u. der Preßling im Vakuum so hoch erhitzt, daß eine Umsetzung zwischen Oxyd u. C eintritt. Das entgaste Prod. wird dann ebenfalls im Vakuum gesintert. (Can. P. 305 425 vom 20/9. 1929, ausg. 4/11. 1930.) GEISZLER.

Fried. Krupp A.-G., Essen (Erfinder: **K. Schröter** und **H. Wolff**), *Naßvermahlen von Pulvermischungen aus Hartmetallen oder deren Legierungen*. Zur Pulvermischung setzt man eine nicht oxydierende u. bei niederer Temp. ohne Zers. in Dampf- form übergehende Fl., z. B. *Methylenchlorid*. Die Hartmetallpulver dienen zur Herst. von Werkzeugen. (Schwed. P. 74 022 vom 5/1. 1931, ausg. 5/4. 1932. D. Prior. 7/1. 1930.) DREWS.

Heinz Fasching, Wien, *Erzeugung von Hartmetallegerungen sowie aus diesen hergestellten Arbeitsgeräten*, dad. gek., daß ein gepulvertes Gemenge von Carbiden (Nitriden) u. ein Metall oder mehrere Metalle, deren F. höher als jener der Carbide (Nitride) liegt, knapp über den F. der Carbide (Nitride) unter Druck erhitzt wird, u. auch die nachfolgende Erstarrung unter Druck erfolgt. — Ein weiterer Anspruch. Als Carbide oder Nitride kommen besonders die von Si, Ti, Al, Zr, W, Mo oder Ta, u. als schwer schm. Metalle vor allem W, Ta, Ti oder Mo in Mengen bis zu 60% in Frage. Bei dem angegebenen Schmelzverf. wird eine dicke Legierung mit einem sehr feinkörnigen Gefüge erzeugt, die infolgedessen hohe Zähigkeit besitzt. (Oe. P. 135 324 vom 2/10. 1931, ausg. 10/11. 1933.) GEISZLER.

Comp. Lorraine de Charbons pour l'Électricité, Frankreich, *Gesinterte Hartmetallegerung*, bestehend aus Carbiden oder Nitriden von W, Mo, Ti, Zr, Ta, V oder einem anderen hochschm. Metall in einer Menge zwischen 80 u. 96% u. einer ausschheidungs-härtungsfähigen Legierung, z. B. aus Fe oder Co u. W. Nach dem gegebenenfalls in zwei Stufen ausgeführten Sintern schreckt man die Legierung von über 1100°, vorzugsweise 1200—1300° ab u. läßt sie dann zwischen 500 u. 900° an. Das Anlassen kann auch unterbleiben, wenn das Werkzeug beim Gebrauch, z. B. bei spanabhebenden Arbeiten, ohnehin auf Anlaßtemp. erhitzt wird. Der Werkstoff zeichnet sich vor anderen Hartlegierungen durch besonders hohe Warmhärte aus. (F. P. 756 523 vom 5/9. 1932, ausg. 11/12. 1933.) GEISZLER.

Ramet Corp. of America, North Chicago, übert. von: **Clarence W. Balke**, Highland Park, Ill., V. St. A., *Herstellung von gesinterten Hartmetallegerungen* aus 87—95% TaC oder einem Carbid eines anderen hochschm. Metalles u. Ni als Rest. Das TaC wird zunächst im Vakuum auf 1600—1700° erhitzt, um etwa noch vorhandene Oxyde zu zersetzen u. ein vollkommen gasfreies Prod. zu erhalten. Dann setzt man mit H₂ reduziertes Ni zu u. preßt die Mischung unter hohem Druck (bei etwa 11000 kg pro qcm) in die gewünschte Form. Der Preßling wird dann wiederum im Vakuum bei mindestens 1350° gesintert. Es entsteht ein äußerst feinkörniges Prod., das gleichzeitig hohe Härte u. Zähigkeit besitzt. Aus dem Hartmetall hergestellte Schneiden zur Bearbeitung von Metallen brechen infolgedessen nicht aus. (A. P. 1 937 185 vom 26/3. 1930, ausg. 28/11. 1933.) GEISZLER.

Heinz Fasching, Wien, *Herstellung von elektrischen Lichtbogenschmelzschweißungen*, insbesondere durch Verschweißung mit Wechselstrom oder am Minuspol mit hoher Kerbzähigkeit und Alterungsbeständigkeit, dad. gek., daß Schweißdrähte verwendet werden, welche einen Zr-Geh. von etwa 0,05—3% bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Si-Geh. von 0,15—2,5% u. eines Mn-Geh. von mindestens 0,25% aufweisen, u. daß diese Elektroden mit an sich bekannten lichtbogenstabilisierenden Zusätzen versehen sind, wobei Zr auch in den Zusätzen enthalten sein kann. (Oe. P. 135 672 vom 3/8. 1932, ausg. 25/11. 1933.) GEISZLER.

International General Electric Co., Inc. (Erfinder: **James Murray Weed, Lucian Berry Thompson** und **Verni J. Chapman**), New York, V. St. A., *Umkleidete Schweißelektrode*. Die Umhüllung enthält als Hauptbestandteil Feldspat, besonders Kalifeldspat. Geeignete Umhüllungsmittel bestehen z. B. aus je 0—1 Teil TiO₂ u. Talk, einem Teil Feldspat u. Wasserglas, dessen Menge in Form einer Lsg. mit einer D. von 1,36 gleich der Menge der übrigen Bestandteile ist. Eine andere geeignete Mischung besteht aus je 10 Teilen Ferromangan u. Talk, 30 Teilen Feldspat u. 24 Teilen Wasserglas. Zur Herst. der Elektrode führt man den nur mechan. gereinigten Kerndraht durch eine Paste des Flußmittels. Dann wird der umkleidete Draht mit Baumwollgarn umflochten u. nochmals durch die Paste geführt. Um ein Ankleben zu verhüten, streut man den überzogenen Draht schließlich mit einer Mischung aus gleichen Teilen TiO₂, Talk, Feldspat u. NaHCO₃ ein. Die Elektrode läßt hohe Schweißgeschwindigkeiten zu. Außerdem ist das geschmolzene Metall sehr dünnfl., so daß die Schweißstellen besonders glatt ausfallen. (Aust. P. 10 749/1933 vom 3/1. 1933, ausg. 14/9. 1933.) GEISZLER.

Hans Kanz, Zürich-Albisrieden, Schweiz, *Herstellung von Stäben und Drähten zum Hartlöten oder Schweißen*. Aus dem Draht oder Stab soll beim Löten oder Schweißen eine Legierung gebildet werden, die zwischen 42 u. 58% Cu, Rest Zn enthält. Da sich diese Werkstoffe nicht k. oder w. spanlos verarbeiten lassen, stellt man aus einer Legierung, die über 58% Cu enthält, Rohre oder Drähte her u. bringt in die Rohre Zinkdrähte ein oder überzieht die Drähte mit Zn. Zum besseren Schutz gegen Oxydation kann den Legierungen noch Si, Al, Mg oder Mn zugesetzt werden. Die beim Schmelzen der Drähte gebildeten Legierungen sind wegen ihres geringen F. besser zum Löten u. Schweißen geeignet als die kupferreicheren Messinge. (E. P. 400 817 vom 2/2. 1933, ausg. 23/11. 1933. Schwz. Prior. 4 2. 1932.) GEISZLER.

La Soudure Générale, Soc. An., Anvers, Belgien, *Schweißmittel für Leichtmetalle*. Das Mittel besteht aus ZnCl₂ u. Borax mit oder ohne Zusatz von Bromiden u. Fluoriden. (Belg. P. 373 721 vom 25/9. 1930, Auszug veröff. 13/3. 1931.) HLOCH.

V. Rosso, Lüttich, *Färben von Eisen, Stahl oder schiedbaren Gußgütern*. Die zu färbenden Gegenstände werden in ein h. Bad folgender Zus. eingetaucht: W. (44 Teile), NaOH (36), Bleiglätte (10), KCN (2,83), Fe-Vitriol (1,55), Pb-Sulfat (5,60) u. MnO₂ (0,02). Das Bad wird auf einer Temp. von 120—130° gehalten; die Behandlungsdauer beträgt 5—10 Min. (Schwed. P. 74 110 vom 12/11. 1930, ausg. 19/4. 1932.) DREWS.

Vereinigte Stahlwerke A.-G., Düsseldorf, *Beize zur Beseitigung des Rostes von Stahl- und Eisengegenständen*. Man verwendet die Abfallschwefelsäuren aus der Benzin- u. Erdölraffination, die auf bekannte Weise durch Verdünnen mit W. bis auf eine D. von 35—40° Bé gereinigt wurden. Anschließend wird $\frac{1}{2}$ —1 Stde. lang auf 90° erwärmt oder Dampf dieser Temp. eingeleitet. Die so erhaltene H₂SO₄ soll reines Fe weniger angreifen als handelsübliche H₂SO₄. (Poln. P. 19 267 vom 29/4. 1933, ausg. 8/2. 1934. D. Prior. 3/5. 1932.) HLOCH.

Robert Bürstenbinder, Deutschland, und **Ernest Eppendahl**, Frankreich, *Rostschutz- und Rostentfernungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von H₃PO₄, H-COOH oder einer anderen organ. oder anorgan. Säure oder Gemischen derselben mit Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Nucleinsäure, Benzoesäure oder anderen Stoffen, die Metallsalze aus ihren Lsgg. zu fällen vermögen, u. Sn- oder Zn-Salzen, wie ZnCl₂ oder SnCl₄, als Kontaktstoffe. Das Gemisch wird zweckmäßig mit einem Celluloselack angerührt. (F. P. 755 805 vom 19/5. 1933, ausg. 30/11. 1933. D. Prior. 21/5. 1932.) M. F. MÜLLER.

Abi Henrietta Roy, St. Catharines, Ontario, Canada, *Rostschutzmittel*, bestehend aus gekochtem Leinöl, gepulvertem Holzkohle u. gepulvertem Kork. (Can. P. 311 645 vom 30/8. 1929, ausg. 26/5. 1931.) SCHREIBER.

James Harvey Gravell, V. St. A., *Schützen von Metallen gegen Korrosion* u. Behandlung des Metalls zum Aufbringen von Lack- u. Farbanstrichen mit einem Ge-

misch, das ein saures Metallsalz einer dreibas. Säure, dessen Kation bas. als Fe ist, z. B. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ u. außerdem ein anderes Metallsalz, dessen Kation weniger bas. als Fe ist, z. B. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ferner ein Adsorptionsmittel, z. B. Ton, ein Netzmittel, z. B. Butylalkohol oder substituierte, arom. Sulfonsäuren, sowie ein Ionisierungsmittel, z. B. W., enthält. In einem Beispiel sind folgende Mengen angegeben: 13,62 (kg) Ton, 2,27 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,227 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 1,09 Butylalkohol u. 23,92 W. (F. P. 755 709 vom 17/5. 1933, ausg. 29/11. 1933. A. Prior. 17/5. 1932.) M. F. MÜLLER.

- [russ.] J. I. Gerassimow und A. N. Krestownikow, Die chem. Thermodynamik in der Buntmetallurgie. Teil 2. Die Thermodynamik des Kupfers, des Bleies, des Zinns u. des Silbers. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1933. (II, 298 S.) 4 Rbl.
- [russ.] J. S. Ginzburg, Das Walzen von Spezialstählen. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Gosmetallurgisdat 1933. (III, 307 S.) 5 Rbl.
- Arthur Guttman, Die Verwendung der Hochofenschlacke. Hrsg. im Auftr. d. Vereins dt. Eisenhüttenleute. 2., neu bearb. u. verm. Aufl. Düsseldorf: Verl. Stahleisen 1934. (XI, 462 S.) 8°. Lw. M. 16.—
- [russ.] Alexander Andrejewitsch Lunew und S. F. Snetkow, Siliciumhalt. Messinge u. Bronzen (auf Al-Grundlage). Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Gos. nausch-techn. isd. 1933. (96 S.) Rbl. 1.50.
- [russ.] Michail Grigorjewitsch Oknow, Die Metallographie des Gußeisens. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1933. (164 S.) Rbl. 2.25.
- [russ.] Alexander Nikolajewitsch Shironkin, Die therm. Behandlung von Stahl. Teil 3. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1933. (II, 230 S.) 3 Rbl.
- Nickel-Handbuch, hrsg. vom Nickel-Informationsbüro, Leitung: M. Wachlert. Nickel-Chrom. 1. Teil. Korrosionsbeständige Nickellegierungen. Frankfurt a. M.: Nickel-Informat.-Büro 1934. (60 S.) 8°.

IX. Organische Industrie.

Zahn & Co. G. m. b. H., Berlin, *Wärmeaustausch bei stark exothermen katalytischen Oxydationen*. Bei der katalyt. Oxydation von beispielsweise arom. KW-Stoffen, alkylierten arom. Carbonsäuren oder Phenolen, sowie von Steinkohlenteer, Harzen, Harzölen usw., die bei Temp. zwischen 270 u. 475° stattfindet, werden die zu oxydierenden Stoffe durch mit Katalysatoren beschickte Rohre geleitet. Zum Schutz gegen lokale Überhitzung befinden sich diese Rohre in als Wärmeaustauscher wirkenden Bädern aus Aryläthern arom. Oxyverb. von hohem Kp., z. B. *Diphenyläther* (Kp. 270°), *Naphthylphenyläther* (Kp. 336°) oder *Hydrochinondiphenyläther* (Kp. 378°). Am günstigsten wirkt eine Differenz zwischen der Temp. des Katalysators u. dem Kp. der Badfl. von 20—25°. Die verdampfende Badfl. wird in einer besonderen Vorr. wieder kondensiert u. in den App. zurückgeführt. — Z. B. wird bei der Oxydation von *Bzl.* zu *Maleinsäure*, die bei Verwendung von V_2O_5 als Katalysator bei ca. 400° stattfindet, Hydrochinondiphenyläther als Badfl. verwendet. An Hand einer Abbildung wird eine geeignete Vorr. beschrieben. (F. P. 758 940 vom 27/7. 1933, ausg. 26/1. 1934. D. Prior. 13/8. 1932. E. P. 406 919 vom 24/7. 1933, ausg. 29/3. 1934.) EBEN.

Farb- und Gerbstoffwerke Carl Flesch jr., Deutschland, *Reduktion organischer Verbindungen durch Behandlung mit Alkalimetall u. Alkoholen im Vakuum*. — Z. B. wird eine Lsg. von *Laurinsäureäthylester* in Xylol mit Na bei 15—20° u. im Vakuum von etwa 25 mm langsam unter Rühren mit absol. A. versetzt, wobei *Laurylalkohol* erhalten wird. Ebenso kann man aus *Palmitinsäurecetylestern* *Cetylalkohol* erhalten oder *6-Oxychinolin* zur *Tetrahydroverb.* bzw. *Nitrobenzol* zu *Anilin* reduzieren. Das Verf. hat den Vorzug, daß man bei niedriger Temp. arbeiten kann. (F. P. 758 969 vom 28/7. 1933, ausg. 26/1. 1934. Belg. Prior. 1/8. 1932.) ALTPETER.

Kinetic Chemicals Inc., übert. von: Herbert Wilkens Daudt, Wilmington, Del., V. St. A., *Reinigung fluorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe* von sauren Verunreinigungen mittels *Aminen* vorzugsweise in fl. Phase. Entsprechend dem Charakter der Verunreinigung werden verschiedene Amine bzw. Amingemische verwendet. Für die Entfernung von SO_2 eignen sich nur stark bas. Amine (Triäthanolamin), für COCl_2 primäre u. sekundäre Amine (Anilin). (A. P. 1 946 195 vom 10/8. 1932, ausg. 6/2. 1934.) G. KÖNIG.

Kinetic Chemicals Inc., Wilmington, Del., übert. von: Raymond A. Dunphy, Penns Grove, N. J., V. St. A., *Reinigung fluorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe*

von den sauren Verunreinigungen (SO_2 u. $COCl_2$) mittels NH_3 vorzugsweise in fl. Phase. (A. P. 1946 199 vom 28/6. 1932, ausg. 6/2. 1934.) G. KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Alfred T. Larson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen* insbesondere von *Methanol* aus $CO + H_2$ bei hohen Temp. ($250-500^\circ$), hohen Drucken ($400-1000$ at), in Ggw. eines Katalysators, bestehend aus einer bei $150-350^\circ$ reduzierten Schmelze der Oxyde des Cu u. Mn sowie einem Oxyd der Elemente aus der Gruppe des Mg , Al u. Si (Cr , Zr , V , Ti , Th , Ce). Bei der Herst. von CH_3OH u. dgl. sollen Metalle der Fe -Gruppe nicht vorhanden sein. (A. P. 1939 708 vom 28/6. 1927, ausg. 19/12. 1933.) G. KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, übert. von: **Harlan A. Bond**, Niagara Falls, N. Y. und **Lee B. Smith**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Katalysator für die Oxydation von aliphatischen Alkoholen zu Aldehyden*. Der Katalysator besteht aus auf elektrolyt. Wege gewonnenen Ag -Kristallen u. enthält gegebenenfalls noch als Aktivatoren die Oxyde der Metalle Th , V , Ce , W , Mo , Cr , Zn u. dgl., die bis zu 10% dem Ag -Katalysator beigemischt sein können. (A. P. 1937 381 vom 15/4. 1930, ausg. 28/11. 1933.) G. KÖNIG.

H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz, *Herstellung von Aldehyden* der Fettreihe, dad. gek., daß man auf Fettsäuren mit mehr als acht Kohlenstoffatomen Metallcarbonyle bei erhöhter Temp. zur Einw. bringt. — Man setzt z. B. 20 g *Cocofettsäure* mit 10 g Fe -Carbonyl bei 400° im Röhrenofen um. Das Rk.-Prod. enthält 35% Aldehyd. (D. R. P. 594 807 Kl. 12 o vom 16/6. 1932, ausg. 4/4. 1934.) G. KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **James Raymond Buckley** und **Carrol Adron Doran**, Parlin, N. J., V. St. A., *Herstellung von Estern organischer Säuren*. Farblose, sog. *waterwhite Ester* werden bei der üblichen katalyt. Esterbildg. aus einbas. Säuren, besonders *Essigsäure* u. einwertigen aliphat. Alkoholen mit nicht mehr als 5 C-Atomen in fl. Phase erhalten, wenn man die Säure, z. B. während der Veresterung, mit einem Red.-Mittel, z. B. einem Metall, wie fein verteiltes Fe , Zn oder Sn , oder mit Na -Hypophosphit, Na -Bisulfit, Hydroxylaminchlorhydrat oder $SnCl_2$ in Ggw. einer Mineralsäure behandelt. Für *Äthyl-* u. *Butylacetat*, sowie Äthylester höherer Säuren sind Beispiele für die Farblosigkeit der Dest.-Prodd. aus den Rk.-Mischungen angegeben. (A. P. 1949 267 vom 26/2. 1931, ausg. 27/2. 1934.) DONAT.

Monsanto Chemical Co., Del., übert. von: **Franklin D. Smith**, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Entfärben von Estern*. Fl. Alkylester von Säuren, die durch katalyt. Luftoxydation aromat. KW-stoffe erhältlich sind, werden durch Behandlung mit ultravioletem Licht, z. B. Sonnenlicht oder dem Licht einer Hg -Dampflampe, in Farbe u. Aussehen verbessert. Als Säuren sind genannt *Phthal-*, *Benzoe-*, *Malein-* u. *Fumarsäure*. Als Ester werden erwähnt *Dibutylphthalat*, *Butylbenzoat*, sowie Ester mit *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Amyl-*, *Methoxyäthyl-*, *Äthoxyäthylalkohol* u. entsprechende *Bernsteinsäureester*. Durch die Belichtung wird die Dest. der Ester überfl. (A. P. 1 948 281 vom 30/7. 1932, ausg. 20/2. 1934.) DONAT.

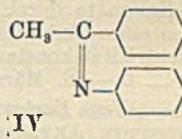
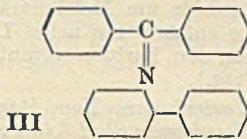
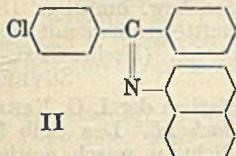
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Hans C. Duus**, Greenville, Del., V. St. A., *Herstellung von Oxalsäure*. Vgl. D. R. P. 556323; C. 1932. II. 2726. Nachzutragen ist, daß die Umsetzung von *Alkali- oder Erdalkalioxalaten* mit Stoffen, wie H_2SO_4 , HCl , HBr , HJ , $COCl_2$, SO_3 , NO_2 in Ggw. eines organ. Lösungsm. in Abwesenheit von W . durchgeführt wird. Gebildete Oxalsäureester, wie *Methyloxalat*, werden durch Zusatz von W . hydrolysiert. Eine Zeichnung erläutert das Arbeitsschema. (A. P. 1 948 441 vom 27/2. 1932, ausg. 20/2. 1934.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Harry C. Hetherington**, Wilmington, Del., V. St. A., *Aufarbeiten von technischen Harnstoffschmelzen*. Die Schmelze aus der Harnstoffsynthese aus NH_3 u. CO_2 bei Temp. oberhalb 150° u. Drucken über 100 at wird einem Destillationsprozeß bei Temp., die mindestens 20° unter der Temp. der Synthese liegen u. bei Drucken unterhalb 100 at unterworfen, um den in der Schmelze vorhandenen Überschuß an NH_3 u. CO_2 wieder zu gewinnen. Das Destillat enthält letzteren in Form einer Lsg. von NH_4 -Carbamat in fl. NH_3 . Um es fl. zu erhalten, wird ihm Harnstoff aus dem Destillationsrückstand zugegeben. Es wird dann der Harnstoffsynthese wieder zugeführt. An Hand einer Abbildung wird eine Vorr. zur kontinuierlichen Durchführung des Prozesses beschrieben. (A. P. 1937 116 vom 2/1. 1931, ausg. 28/11. 1933.) EBEN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Zitscher** und **Wilhelm Seidenfaden**, Offenbach a. M.), *Darstellung von Aminodiphenylamin-abkömmlingen*, dad. gek., daß man 4-Amino-3-oxydiphenylamine der Zus. C₆H₅-NH-C₆H₄[OH][NH₂], welche noch andere Kernsubstituenten, mit Ausnahme von Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, enthalten können u. in denen die Aminogruppe durch geeignete Substitution eines oder beider H-Atome indifferent geworden ist, mit alkylierenden Mitteln behandelt u. sodann die indifferente Gruppe in 4-Stellung in geeigneter Weise in die freie Aminoverb. überführt. — Z. B. wird 4-Acetylamino-3-oxydiphenylamin (I) (F. 174—175°) in NaOH mit Dimethylsulfat bei 40—45° in die 3-Methoxyverb. verwandelt (F. 167—168°), aus der mit sd. verd. HCl die freie Aminoverb. erhalten wird. — Ebenso kann man methylieren: 2-oxyl-4-phenylaminoazobenzol-4-sulfonsaures Na. Genannt sind ferner: 4-Amino-3-methoxy-2'-methyl-5'-chlordiphenylamin (ausgehend von dem durch saure Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit 3-Oxy-2'-methyl-5'-chlordiphenyl erhaltlichen Azofarbstoff), F. 102—103°. — 4-Amino-3-äthoxy-2'-chlordiphenylamin, F. 82—83°. — Auf 4-Acetylamino-3-oxyl-3'-methylidiphenylamin (F. 143—144°) über die 3-Äthoxyverb. (F. 151—152°) die 4-Amino-3-äthoxyverb., F. 71 bis 72°. — Aus 4-Acetylamino-3-oxyl-2',4'-dinitrodiphenylamin über die 3-Methoxyverb. (F. 220—221°) die 4-Aminoverb., F. 173—174°. — Aus I über die 3-Benzoyloxyverb. vom F. 91—92° das 4-Amino-3-benzoyloxydiphenylamin, F. 153—154°. (D. R. P. 594 127 Kl. 12q vom 1/9. 1932, ausg. 13/3. 1934. F. P. 760 212 vom 31/8. 1933, ausg. 19/2. 1934. D. Prior. 31/8. 1932.)

ALTPETER.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, und **Fred Bryner**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von Ketoimiden*. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:



wobei R, R' u. R'' KW-stoffgruppen (Alkyl, Aryl u. Aralkyl) bedeuten. Z. B.: Anilin (I) wird mit metall. Na in Ggw. von Kupferoxyd bei 150—175° mit Wasserstoff behandelt. Das Rk.-Prod. wird etwas abgekühlt u. dann unter Rühren Benzophenon u. I hinzugefügt. Das Endprod. wird mit W. ausgewaschen zur Entfernung von NaOH u. aus CCl₄ umkristallisiert. Das erhaltene Benzophenonanil hat F. 114°. Auf gleiche Weise werden p-Chlorbenzophenonanil (F. 64—64,5°) u. α-Naphthylimid-p-chlorbenzophenonanil (II), F. 159—160° gewonnen. Durch Anwendung von 2-Aminodiphenyl als Ausgangsprod. das o-Diphenylimid des Benzophenons (III), F. 120°. Ebenso erhält man aus I u. Acetophenon das Acetophenonanil (IV), F. 37°. (A. P. 1 938 890 vom 9/4. 1932, ausg. 12/12. 1933.)

SCHINDLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Oxydiphenyl*. Chlordiphenyl wird mit wss. Alkali unter Druck erhitzt. Z. B. wird 1 Mol. p-Chlordiphenyl (erhältlich durch Chlorieren von Diphenyl) mit 2,25—4 Moll. NaOH in Form einer 15—30%ig. Lsg. 2 Stdn. im Autoklaven auf 300—400° erhitzt. Beim Aufarbeiten erhält man p-Oxydiphenyl in einer Ausbeute bis zu 75%. In ähnlicher Weise wird o-Chlordiphenyl in o-Oxydiphenyl übergeführt. (E. P. 406 819 vom 23/8. 1932, ausg. 22/3. 1934. A. Prior. 24/8. 1931.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von 6-Arylamino-2-oxynaphthalin-3-carbonsäuren* durch Einw. von Arylaminen, die keine SO₃H- oder COOH-Gruppen enthalten, auf 2,6-Dioxy-naphthalin-3,7-dicarbonensäure (I). — Man erhält z. B. aus I u. Anilin (II) bei 130° (15 Stdn.) die 6-Phenylamino-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure. — Ebenso kann man I mit Dimethylanilin in Ggw. einer geringen Menge II umsetzen (24 Stdn., 130°). (F. P. 756 157 vom 26/5. 1933, ausg. 6/12. 1933. D. Prior. 26/5. 1932.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Anthrachinonderivates*, dad. gek., daß man Hydro-1,4,5,8-tetraoxyanthracinon in saurem Medium (Eg.) mit einem Oxydationsmittel (Bleitetraacetat) behandelt, wobei

die Acidität so bemessen sein muß, daß keine intermolekulare Umlagerung des entstandenen Chinons stattfindet. *Hydro-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinonchinon* wird zu pharmazeut. Zwecken oder als Zwischenprod. zur Darst. von Farbstoffen verwendet. (Schwz. P. 163 434 vom 7/4. 1932, ausg. 16/10. 1933. D. Prior. 18/4. 1931. Zus. zu Schwz. P. 160 437; C. 1933. II. 4394.) SCHINDLER.

E. Merck, Darmstadt, *Herstellung von Abkömmlingen des 1-Benzyl-3-methylisochinolin*. Hierzu vgl. E. P. 348 956; C. 1931. II. 1196 u. Schwz. P. 151 178; C. 1932. I. 3322. Nachzutragen ist folgendes: Als Dehydrierungskatalysator kann auch *Se* verwendet werden. (Ung. P. 106 669 vom 4/3. 1930, ausg. 15/7. 1933. D. Prior. 24/8. 1929.) G. KÖNIG.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

—, *Neue Verbesserungen für das Herstellen von stets gleichmäßigen schönen Farbtonen*. Gleichmäßige Töne auf Kunstseide aus regenerierter Cellulose erhält man mit sekundären Disazofarbstoffen aus einem diazotierten sulfonierten oder carboxylierten Nitroarylamid, gekuppelt mit einer gewöhnlichen Mittelkomponente, weiterdiazotiert u. mit 1-Amino-8-oxynaphthalinsulfosäure oder einem N-Arylderiv. davon gekuppelt. Diazotierbare ätherartige Cellulosederivv. mit erhaltener Faserstruktur gewinnt man durch Behandeln von Cellulose in Ggw. säurebindender nicht kaust. Mittel mit Körpern, die eine aromat. gebundene NO₂-Gruppe u. einen austauschbaren Substituenten enthalten, u. Reduzieren. (Kunstseide 16. 127—28. April 1934.) SÜVERN.

Karl Lauer, *Über eine Ursache von Farbtenschwankungen beim Färben von Acetat-kunstseide*. Bei Prüfung der Frage, worauf beim Färben von Acetatseide mit Suspensionsfarbstoffen in Ggw. der Na-Salze aromat. Sulfosäuren (vgl. C. 1933. I. 2175) die Veränderung des Farbtons durch die Sulfonate beruht, wurde festgestellt, daß weder Ionen- noch Austauschadsorption vorliegt. Vielmehr handelt es sich bei der Aufnahme der Sulfonate durch die Acetatseide um Molekularadsorption bzw. um Lsg. Durch Lösen eines Teils der Sulfonate entsteht ein neues Lösungsmittelgemisch mit eigener Dielektrizitätskonstante, die für den Farbton verantwortlich ist. (Mschr. Text.-Ind. 49. 42. 65—66. März 1934. Prag.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Neue Rapidogenfarben der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. sind *Rapidogen gelb I 3 G* u. *-scharlach IL*. Das Gelb färbt klarer u. grünstichiger als die ältere G-Marke, die sehr gut licht- u. wasch- sowie gut Cl-echten Drucke können mit dem I-Etikett ausgezeichnet werden. Das Scharlach ist gelbstichiger als die R-Marke, damit hergestellte Drucke sind sehr lebhaft, gut bis sehr gut licht- u. sehr gut wasch- u. Cl-echt. Mit beiden Farbstoffen erhält man nach dem Säuredämpfverf. die ausgiebigsten Drucke. *Indanthren gelb 6 GD Suprafix doppelt* gibt ein sehr grünstichiges Gelb mit sehr guten Druckeigg. u. guter Licht- sowie sehr guter Wasch- u. Cl-Echtheit. Im Direktdruck wird es nach dem K₂CO₃-Rongalitverf. ohne Solutionssalz B neu oder Glyezin A u. ohne Vorred. gedruckt. *Siriuslichtorange GG* hat lebhaften Farbton, gutes Aufzieh- u. Egalisiervermögen, deckt tote oder unreife Baumwolle, ist sehr gut l. u. gibt auch auf Naturseide schöne gelbstichige lichtechte Orangetöne. Ähnlich im Verh. ist *Siriusorange F 3 G* der Firma. *Indanthrendruckgelb GOK Suprafix doppelt* hält sich gut in Teigform, die Fixiergeschwindigkeit u. Ausgiebigkeit werden hervorgehoben. Dasselbe gilt von *Indanthrenscharlach B Suprafix*. *Diazobrillantblau BBLA* ist im Ton etwas reiner als die ältere BBL-Marke, zieht aus Na₂CO₃-alkal. Salzbad so gut wie aus neutralem, ist sehr gut l. u. gibt mit Entwickler A auf pflanzlichen Fasern schöne Blautöne. *Cellitonechtblau FFG* der Firma ist klarer im Ton u. etwas lichtechter als die ältere BB-Marke, durch hervorragendes Egalisieren eignet es sich besonders für sehr helle, zarte Töne. Karten der Firma zeigen Palatin-echtfarben auf unerschwerter u. erschwerter Seide, Drucke mit Celliton- u. Cellitonechtfarben auf Acetatkunstseide sowie Rongalit-C-Ätzen auf substantiven Baumwollfärbungen I. Die Broschüre Igepon T gibt Aufschluß über Eigg., Vorzüge u. Anwendung dieses synthet. Waschmittels. — Ein neuer Neolanfarbstoff der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL ist *Neolan grau 3 B*, es gibt auf Wolle sehr gut W., S-, carbonisier-, säure- u. alkaliechte u. gut wasch-, dekatur-, schweiß-, säurewalk- u. lichtechte Färbungen. Auch zum Färben unerschwerter u. erschwerter Naturseide ist es geeignet, ebenso für den Woll-, Seiden- u. Vigourexdruck. *Chlorantinlichtblau 2 GLL* der Firma färbt reiner u. rötter als die 3 GLL-Marke bei gleichen Echtheitseigg. Eine Karte der Firma zeigt Neolanfarbstoffe auf Haarhüten. Ein Egalisiermittel der

Firma für das saure Färbebad ist *Invadin D. Sapamin KW pat.* wird zum Nachbehandeln von Direktfärbungen verwendet zur Erhöhung der W.-Echtheit. Als Reserve für den Küpen- oder Ätzdruck u. für die Buntbleiche wird *Albates BD* empfohlen. (Mh. Seide Kunstseide 39. 165—68. April 1934.) SÜVERN.

Carl Koch, *Die Lichtbeständigkeit, ein besonderer Bezirk der Haltbarkeit.* Allgemeine Angaben über Begriff, Normung u. Best. der Lichtbeständigkeit von Anstrichfarben. (Farbe u. Lack 1934. 65. 79—80. 14/2.) SCHEIFELE.

—, *Nachdunkeln von Chromgelbfarbe.* Das Nachröten von Chromgelb wird durch nicht ganz neutrale Bindemittel beschleunigt. Bei Ölansrich ist die Trübung meist durch Vergilben des Ölbindemittels bedingt. Feuchtigkeit im Anstrichuntergrund kann ebenfalls ein Nachröten des Chromgelbs bewirken. (Farbe u. Lack 1934. 125. 14/3.) SCHEIFELE.

—, *Kaolin als Farbenzusatzmittel.* Kaolin kommt noch zur Verwendung als Substrat für gelbe u. rosafarbene Buntpapierfarben u. als Zusatz für Caseinfarben. (Farbe u. Lack 1934. 139. 21/3.) SCHEIFELE.

J. Cruickshank Smith, *Trockenstoffe für Öl- und Lackfarben.* Prakt. Angaben über Metallgeh. u. Anwendung der Metalltrockner. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 4. 39—41. Febr. 1934.) SCHEIFELE.

Carl J. Opp, *Prüfung von Steindruckfarben.* Konsistenzprüfung mittels zweier Apparate, Plastometer u. sogen. „Inkometer“, die beschrieben werden (Abb.). (Amer. Ink Maker 12. Nr. 2. 9—11. 19. Nr. 3. 9—11. März 1934.) SCHEIFELE.

Ferd. Richter, *Zur Unterscheidung von Chrom- und Zinkgrün.* Die Unterscheidung zwischen Chrom- u. Zinkgrünen gründet sich darauf, daß Bleichromate in Essigsäure unl., Zinkchromate dagegen völlig l. sind. Eisencyanblau u. die gebräuchlichen Substrate für Chrom- u. Zinkgrün greift Essigsäure nicht an. Ähnlich wie Zinkgrün verhalten sich gegen Essigsäure auch die Mischfarben von Chromoxydhydratgrün u. Zinkgelb (Permanent- oder Viktoriagrüne), die im Gegensatz zu den Zinkgrünen einen unl. Rückstand aus Chromoxydhydratgrün hinterlassen. Zinkgrünersatzfarben aus Hansagelb u. Eisencyanblau verhalten sich gegen Essigsäure indifferent. Hansagelb kann mit Amylacetat herausgel. werden. (Farbe u. Lack 1934. 76. 88. 21/2.) SCHEIFELE.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färbepreparate für Acetatseide.* Man mischt ähnlich konstituierte, in W. swl. oder unl. Acetatseidefarbstoffe. — 4 g des Azofarbstoffs aus diazotiertem *1-Amino-4-nitrobenzol* (I) u. *Dimethylaminobenzol* werden mit 6 g des Azofarbstoffs aus I u. *Diäthylaminobenzol* u. 90 g eingedickter *Sulficelluloseablauge* zu einer feinen Paste vermahlen, die als solche zum Färben verwendet werden kann oder durch vorsichtiges Erwärmen im Vakuum in ein Pulver übergeführt wird. — 6 g *1-Amino-4-phenylaminoanthrachinon* u. 4 g *1-Amino-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon* werden in 100 g H₂SO₄ 98%_{ig} bei 0—10° bis zur Lsg. verrührt. Man trägt auf Eis aus, filtriert u. wäscht neutral. Das Gemisch wird mit einer Verteilungsmasse vermahlen u. färbt Acetatseide in lebhaft blauen Tönen. — Jeder einzelne der zur Verwendung kommenden Farbstoffe hat nur geringe Affinität zur Acetatseide, während die Gemische in sehr tiefen Tönen färben. (Schwz. P. 165 187 vom 15/10. 1932, ausg. 16/1. 1934.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckpasten für Acetatseide*, enthaltend ein Gemisch aus mindestens einem Acetatseidefarbstoff, W. u. in W. löslichen, dickfl. organ. Fll. — Geeignete Fll. sind z. B. *Glycerin* (I), *Polyglycerin*, *Glykol*, *Polyglykol*, *Butylenglykol* (II), *Glykolmonoalkyläther*, *Äthylenthiohydrin*, Di- oder Triäthanolamin, *Kondensationsprodd.* von Alkoholen, z. B. II, mit Harnstoff oder Mischungen dieser Fll. untereinander. Geeignete Farbstoffe sind z. B. unl. Anthrachinon-, Azo-, Indophenol- oder bas. Farbstoffe, sofern sie Acetatseide färben. — Zur Herst. der Pasten geht man am besten von den bei der Fabrikation anfallenden, W. enthaltenden Filterpreßkuchen aus, die man mit den organ. Fll. vermahlt oder verreibt. Man kann aber auch von Farbstoffpulvern ausgehen u. W. während oder nach dem Vermahlen mit den organ. Fll. zusetzen. Diese Präparate setzen nicht ab, gefrieren nicht u. bilden keine Krusten. — Aus äthyliertem *Diaminoanthrachinon* (III) oder *1,4-Di-(dioxäthylamino)-5,8-dioxyanthrachinon* (IV) oder dem Azofarbstoff aus diazotiertem *1-Amino-3-nitrobenzol* u. *N-Methyl-4-oxychinolin* oder *1,4-Diamino-5-nitroanthrachinon* oder *1,4-Diaminoanthrachinon* u. I, ebenso aus III oder IV oder dem Azofarbstoff aus diazotiertem *1-Amino-2,4-dinitrobenzol* u. *1-Amino-3-formylaminobenzol* u. *Triäthanolamin* erhält man Präparate, die nach Zusatz von Verdünnungsmassen Druckpasten

liefern, die im Zeugdruck scharf stehende Drucke geben u. auch zur Herst. von Färbädern oder für andere Färbereizwecke Verwendung finden können. (Schwz. P. 165 485 vom 24/12. 1932, ausg. 1/2. 1934.) SCHMALZ.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: **George Rivat**, Paterson, N. J., V. St. A., *Atzen und Buntätzen von Färbungen auf Cellulosederivaten, insbesondere Acetatseide oder diese enthaltenden Geweben*. Man verwendet Ätzpasten, die ein Quellungsmedium für die Acetatseide, einen Küpenfarbstoff, ein Durchdringungsmittel, das gleichzeitig Lösungsmittel für den Küpenfarbstoff ist, wie *Thiodiglykol*, *Athylenglykol*, *Glykolchlorhydrin*, *Triäthanolamin*, ein Red.-Mittel, wie Na-Oxalat, Na- oder Zn-Formaldehydsulfoxylat, u. ein Alkali, wie NaOH, enthalten. Zum Weißätzen verwendet man Druckpasten ohne Farbstoff u. Alkali, die Zn-Formaldehydsulfoxylat enthalten. Geeignete Quellungsmedium sind z. B. A. u. Phenol. — Die mit dem Verdickungsmedium angesetzten Buntätzpasten läßt man zur besseren Red. 24 Stdn. oder länger stehen. An Stelle der Küpenfarbstoffe können auch *Chromfarbstoffe* verwendet werden, ebenso Gemische beider Farbstoffklassen. Vorzugsweise sind Anthrachinonküpenfarbstoffe verwendbar. Zur Entw. der Ätzdrucke dämpft man 10 Min. im Mather Platt so feucht wie möglich. — Man erhält rein weiße Ätzeffekte u. reibeichte Buntätzeffekte. (A. P. 1 944 372 vom 2/8. 1929, ausg. 23/1. 1934.) SCHMALZ.

Soc. An. de Décoration, Impression et Teinture, Rhône, Frankreich, *Ätzdruckverfahren*, dad. gek., daß man ein mit Gemischen von ätzbaren u. nicht ätzbaren Farbstoffen bedrucktes Gewebe mit Ätz- oder Buntätzpasten überdruckt. (F. P. 759 547 vom 4/11. 1932, ausg. 5/2. 1934.) SCHMALZ.

British Celanese Ltd., London, **Henry Charles Olpin** und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, England, *Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen auf Celluloseestern oder -äthern*, dad. gek., daß man die Faser vor oder nach dem Färben oder während des Färbens, gegebenenfalls in gequollenem Zustande, mit Lsgg., Emulsionen oder Dispersionen aromatischer Säureamide oder Acylaminoverbb. behandelt, die im Kern oder in der Acylaminogruppe eine nicht aromatische substituierte NH₂-Gruppe enthalten. — Genannt sind: *1,4-Di-(ω -Diäthylaminoacetylaminobenzol)*, erhältlich durch Kondensation von *1,4-Diaminobenzol* mit 2 Mol *Chloracetylchlorid* u. weitere Kondensation mit *Diäthylamin*; *ω -Diäthylaminoacetylaminobenzol*; *4-Acetylaminobenzol* oder *4-Benzoylaminobenzyläthylamin*, erhältlich durch Kondensation von *4-Nitrobenzylchlorid* mit *Diäthylamin*, Red. der NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe u. Acetylieren oder Benzoylieren; *1-Diäthylaminobenzol-4-carbonsäuremethylamid*. Diese Verb. können auch den *Spinnlsgg.*, aus denen das zu färbende Material hergestellt wird, direkt zugesetzt werden. — Das Verf. dient in erster Linie zur Verbesserung der Licht- u. Säureechtheit von Färbungen mit wasserunl. Farbstoffen der Anthrachinonreihe, die Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen enthalten u. ist auch anwendbar auf Mischgewebe, die z. B. Wolle, Baumwolle oder Seide enthalten. (E. P. 406 686 vom 27/7. 1932, ausg. 29/3. 1934.) SCHMALZ.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Ernest William Kirk**, Spondon b. Derby, England, *Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen auf Celluloseestern und -äthern*, dad. gek., daß man das gefärbte Gewebe mit Lsgg. von *Thioharnstoff* behandelt u. dann dämpft. — Man verwendet wss. Lsgg., die *Athylactat* oder *Diacetonalkohol* enthalten können, u. dämpft unter 100° bei vermindertem Druck oder zweckmäßig bei 100° mit trockenem Dampf etwa 20 Min. Das Verf. dient in erster Linie zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen mit wasserunl. Farbstoffen der Anthrachinonreihe, die Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen enthalten. (E. P. 406 658 vom 23/7. 1932, ausg. 29/3. 1934.) SCHMALZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Diazoaminoverbindungen und von Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man Diazoniumverb. aromatischer Amine, die keine SO₃H- oder COOH-Gruppen als Kernsubstituenten enthalten, mit *Piperidin*- oder *Pyrrolidinsulfon*- oder *-carbonsäuren* kondensiert, die so erhältlichen Diazoaminoverbb. zusammen mit substantiven Kupplungskomponenten auf die Faser bringt u. die Färbung durch Behandeln mit verd. Säuren bei erhöhter Temp. entwickelt. — 16,5 g *2,5-Dichlor-1-aminobenzol* (I) werden in 100 g W. unter Zusatz von 50 g HCl 20° Bé gel. Nach Abkühlen u. Zusatz von 200 g Eis diazotiert man durch Zusatz von 8 g NaNO₂ 95%ig, gel. in 30 g W., u. filtriert. Das Filtrat läßt man in eine schwach alkal. Lsg. von 11 g *Prolin* (II) in 100 g W., der 10 g NaHCO₃ zugesetzt wurden, unter Einhaltung einer Temp. von

etwa 10° zuffließen, neutralisiert dann mit NaHCO₃, dampft unter vermindertem Druck bei etwa 40° zur Trockne ein u. extrahiert das Salz der Diazoaminoverb. mit A. 31 g dieses Salzes werden mit 47,1 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol (Na-Salz) gemischt. Im Zeugdruck erhält man mit diesem beständigen Präparat durch Entwickeln mit einer 5—10%ig. Essig- u. Ameisensäurelg., die 5% Na₂SO₄ enthält, bei 80—90° ein lebhaftes Orange. — In ähnlicher Weise erhält man die Diazoaminoverbb. aus: I u. Pyrrolidin- α -sulfonsäure, Oxyprolin (III), Pipecolinsäure (IV), Nipecotinsäure (V); 1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol u. III, II oder IV; 1-Amino-2-methoxy-5-nitrobenzol u. IV; Aminocarbazol u. V. — V (Piperidin- β -carbonsäure) wird durch katalyt. Hydrierung von Nicotinsäure oder Pyridin- β -carbonsäure, IV (Piperidin- α -carbonsäure) durch Oxydation von α -Picolin zur Picolin- α -carbonsäure u. Red. mit Na u. A. erhalten. — Als Stabilisatoren, die mit den verschiedensten Diazoverbb. der arom. Reihe vereinigt werden können, sind weiterhin genannt: Piperidin- γ -sulfonsäure, Piperidin- oder Pyrrolidin-di- bzw. -polycarbon- oder -sulfonsäuren, die im Ring durch Alkyl substituiert sein können, Pyrrolidin- α - oder - β -carbonsäure, 4,5-Dimethylpyrrolidin-2-carbonsäure. — Als Kupplungskomponenten zur Herst. von Azofarbstoffen sind verwendbar: α - u. β -Naphthol, Phenylmethylpyrazolon, Acetessigsäurearylide, die Arylide der 2,3-Oxynaphthoesäure u. der Oxycarbazol-, Oxynaphthocarbazol-, Oxyanthracen- u. Oxyphenanthrencarbonsäuren. Die Azofarbstoffe können auch in Substanz hergestellt werden. (F. P. 758 889 vom 25/7. 1933, ausg. 24/1. 1934. A. Prior. 27/7. 1932.)

SCHMALZ.

British Celanese Ltd., London, George Holland Ellis und Ernest William Kirk, Spondon b. Derby, England, Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen auf Celluloseestern- oder -äthern, dad. gek., daß man die Faser mit einer substantiven Kupplungskomponente in freiem Zustande, z. B. einem 2,3-Oxynaphthoesäureanilid, u. gleichzeitig oder nachfolgend mit einem Amino- oder Diaminodiarylamino, z. B. Aminodiphenylamin oder einem Aminocarbazol behandelt u. die Färbung durch Einw. von HNO₂ entwickelt. Man kann auch die Faser erst mit der Azokomponente grundieren u. dann mit dem diazotierten Amin entwickeln oder erst die Diazoverb. aufbringen u. dann die Azokomponente einwirken lassen. Aus Nitrosoverb., die durch Einw. von mehr als 1 Mol HNO₂ auf 1 Mol Amin entstehen, wird die N-Nitrosogruppe durch Behandeln mit milden Red.-Mitteln oder längeres Seifen u. gegebenenfalls Dämpfen abgespalten. — Die Herst. folgender Färbungen ist beschrieben: 4,4'-Diaminodiphenylamin \rightarrow 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol (blau); 4-Amino-4'-äthoxydiphenylamin \rightarrow 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol (blau); 4-Aminocarbazol (I) \rightarrow 1,2-Oxycarbazol-3-carboxylaminobenzol (russischbraun); I \rightarrow 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol (auf Mischgewebe aus Acetat- u. Viscoseseide; die Viscoseseide wird vorher rot gefärbt, rot-grüner Effekt). — Beim Färben von Mischgeweben, die andere künstliche oder natürliche Fasern enthalten, wird die mitverwebte Faser beim Entw.-Vorgang nicht angefärbt. (E. P. 404 327 vom 3/5. 1932, ausg. 8/2. 1934.)

SCHMALZ.

Soc. An. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis und Robert Lantz, Seine, Frankreich, Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen im Zeugdruck, dad. gek., daß man die Faser mustergemäß mit Druckpasten mit einem Geh. an arom. Antidiazosulfonaten, die keine SO₃H- oder COOH-Gruppen im Kern enthalten, u. Alkalisalzen kupplungsfähiger Oxyverb., die in der zur OH-Gruppe benachbarten Stellung kuppeln, druckt u. den Farbstoff durch Belichten entwickelt. — Man druckt mit einer Druckpaste, die 0,82 g 3-Methyl-4-chlorbenzol-1-antidiazosulfonat (I), 35 g einer Lsg. von 10 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol (II) in 8 g A., 8 g Türkischrotöl 40%/ig., 35 g NaOH 39° B_é u. 200 cem w. W., ferner 34 g Stärke-Tragantverdickung u. 10 g Glycerin enthält, trocknet bei niedriger Temp., belichtet mit elektr. oder Tageslicht, wäscht u. seift. Man erhält einen roten Druck. — Weiterhin sind verwendbar: 2,3-Oxynaphthoylamino-2-Oxynaphthalin, 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-chlor-2-methylbenzol, 1- oder 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin, 4,4'-Diacetoacetylamin-3,3'-dimethyldiphenyl u. II als Kupplungskomponenten, die mit den Antidiazosulfonaten von 1-Amino-2-methoxybenzol, 1-Amino-4-methoxy-5-chlorbenzol, I, 1-Amino-3-methyl-4-nitrobenzol, Anilin, 1-Amino-2-methylbenzol, 1-Amino-4-methylbenzol, 1-Amino-2,4-dimethylbenzol, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl u. 1-Amino-4-methoxy-5-nitrobenzol die verschiedensten roten, orangen u. violetten Töne liefern. (F. P. 760 784 vom 6/12. 1932, ausg. 2/3. 1934.)

SCHMALZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Harold Edward Woodward**, Penns Grove, N. J., V. St. A., *Herstellung von wasserunlöslichen Disazofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte Aminoarylcarbonsäure- oder -sulfonsäureamide bzw. deren N-Alkyl- oder Arylsubstitutionsprodd., die keine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen enthalten, mit Aminen der Bzl.- oder Naphthalinreihe, die p-ständig zur NH₂-Gruppe kuppeln, vereinigt, weiter diazotiert u. mit Naphtholen, Aminonaphtholen oder Oxynaphthalincarbonsäurealkyl- oder -arylamiden, die keine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen enthalten, kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Aminobenzol-4-carbonsäuredibutylamid* (I) → *1-Amino-2,5-dimethoxybenzol* → *2-Oxynaphthalin* (II); *1-Amino-2-methoxybenzol-4-sulfonsäuredimethylamid* → *1-Amino-2-methoxynaphthalin* (III) → II; I → III → *2,3-Oxynaphthoylaminobenzol*; *1-Aminobenzol-4-carbonsäuredimethylamid* → III → *1-Amino-7-oxynaphthalin*. — Weiterhin wird aufgezählt: als Anfangskomponenten *1-Aminobenzol-3-carbonsäuredimethylamid*, *1-Aminobenzol-4-carbonsäureanilid*, *1-Aminobenzol-4-carbonsäure-N-äthylanilid*, *1-Amino-2-methylbenzol-5-sulfonsäuredimethylamid*, *1-Amino-2-methoxybenzol-5-carbonsäuredimethylamid*; als Mittelkomponenten *Kresidin*, *1-Aminonaphthalin*, *1-Aminonaphthalin-6-* oder *7-sulfonsäuredimethylamid*; als Endkomponenten *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäureäthylamid*, *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-N-äthylphenylamid*, *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäuredibutylamid*. — Die Farbstoffe dienen zum Färben von organ. Lösungsm., insbesondere KW-stoffen u. halogenierten KW-stoffen, wie CCl₄, Bzn., Paraffin u. Chlornaphthalinen. Sie färben je nach Zus. in blauroten, violetten, blauen u. grünen Tönen. (A. P. 1947 027 vom 1/12. 1931, ausg. 13/2. 1934.)

SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von wasserunlöslichen Polyazofarbstoffen in Substanz und auf der Faser*, dad. gek., daß man Kupplungskomponenten, die zwei- oder mehrmals zu kuppeln vermögen, mit Diazoverbb. in Ggw. von Pyridin vereinigt. — Baumwolle wird 1/2 Stde. bei 20—25° mit einer Lsg., die 6 g *4,4'-Di-(1''-methyl-4''-oxynaphthylamino)-diphenyl*, 10 cem NaOH 34° Bé, 7 cem Türkischrotöl u. 10 g NaCl im l enthält, grundiert u. sorgfältig abgequetscht. Die Färbung wird in einer mit NaHCO₃ neutralisierten Lsg., die im l 5% Pyridin u. 2 g diazotierten *4-Chlor-2-amino-1,1'-diphenyläther* enthält, entwickelt. Nach dem Spülen u. Seifen erhält man ein tiefes Braun. — In gleicher Weise erhält man aus *4,4'-Di-(2'',3''-oxynaphthoylamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl* u. diazotiertem *o-Aminoazotoluol* ein tiefes Bordeaux. — Die Färbungen können auch auf *Kunstseide aus regenerierter Cellulose*, ferner auf *Wolle u. Seide* hergestellt werden. Ohne Zusatz von Pyridin erhält man unvollständig ausgekuppelte u. daher schwächere Färbungen. (F. P. 760 996 vom 21/9. 1933, ausg. 7/3. 1934. Schwz. Prior. 14/10. 1932.)

SCHMALZ.

National Aniline & Chemical Co., New York, übert. von: **Wilfred M. Mureh**, Hamburg, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Pyranthronfarbstoffen*. Man behandelt *Pyranthron* in Ggw. von Jod in Nitrobenzol mit SO₂Cl₂ vorteilhaft bei 90—110°, entfernt das entstandene unl. Chlorpyranthron u. dampft das Filtrat ein. — Man erhitzt *Pyranthron* mit Nitrobenzol, Jod u. SO₂Cl₂ 2 Stdn. unter Rühren auf 100° unter Rückfluß, nach dem Abkühlen auf 80° filtriert man vom unl. Chlorpyranthron, dest. 90% des Nitrobenzols, vorteilhaft im Vakuum, ab, kühlt den Rest auf Zimmertemp. ab, filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab, wäscht mit Bzl. u. trocknet. Das erhaltene *Chlorpyranthron* mit einem Geh. von 10—15% Cl färbt Baumwolle aus der Küpe rötlich- bis gelblichbraun, die Färbungen werden durch Nachbehandeln mit Hypochloritlsg. röter. An Stelle des Nitrobenzols kann man *Chlornitrobenzol* oder *-toluol* verwenden. (A. P. 1945 405 vom 24/4. 1931, ausg. 30/1. 1934.)

FRANZ.

Harry J. Stievater, Buffalo, N. Y., U. S. A., *Streckmittel für Anstrichfarben* auf Basis trocknender Öle o. dgl., bestehend aus pulverisierter Schlacke der Eisen- oder Stahlindustrie, enthaltend SiO₂ (28—37%), CaO (32—49%), Al₂O₃ (8—15%), MgO (6—22%), Spuren Mn, S. (Can. P. 314 545 vom 23/5. 1930, ausg. 25/8. 1931.)

SCHREIBER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Persiel**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung eines Abbeizmittels* für Anstriche o. dgl. aus schnell lösenden u. niedrig sd. organ. Lösungsm. u. gegebenenfalls Zusatzstoffen, dad. gek., daß wasserlösliche oder in W. quellbare Cellulosederiv. zugesetzt werden. — Man verwendet z. B. 10 (Teile) *Methylcellulose*, 120 CH₂Cl₂, 30 A. u. 70 CH₃COOCH₃. —

Auch *Oxyäthylmethylcellulose*, *Celluloseglykolsäure* oder *Celluloseoxyäthansulfonsäure* sind brauchbar. (D. R. P. 595 040 Kl. 22g vom 24/11. 1931, ausg. 27/3. 1934.) SCHREIB.

E. I. du Pont de Nemours u. Co., Wilmington, Del., U. S. A., *Überzugsmittel*, z. B. Anstrichfarben, Emails, Lacke, enthaltend Pentaerythritester ungesätt. einbas. aliphat. Carbonsäuren mit mindestens 16 C-Atomen u. einer Jodzahl von mindestens 120, z. B. Säuren des Lein-, Holz- oder Sojabohnenöles. — Neben Füll- u. Farbkörpern finden gegebenenfalls natürliche oder künstliche Harze, Trockenstoffe u. organ. Lösungsmittel als Zusatz Verwendung. — Die Herst. der Ester erfolgt durch Erhitzen von Pentaerythrit, einer ungesätt. einbas. aliphat. Carbonsäure mit mindestens 16 C-Atomen u. einer Jodzahl von mindestens 120 in Ggw. einer geringen Menge eines Oxydes oder Hydroxydes, z. B. 0,05% PbO (berechnet auf das Gewicht der Säure), z. B. bei 150 bis 275°. (E. P. 405 826 vom 7/4. 1933, ausg. 8/3. 1934. A. Prior. 8/4. 1932.) SCHREIB.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: Reginald Jan Martin und George Rupert Ridpath Bray, Rugby, England, *Überziehen von Gegenständen wie Holz, Metall* mit einer widerstandsfähigen Schicht. Die Gegenstände werden mit Papier, Gewebe o. dgl., das mit Kunstharz getränkt ist oder wird, überzogen u. in Formen wird das Überzugsmaterial mit der Unterlage verpreßt u. gehärtet. Vor dem Pressen kommt gegebenenfalls ein Hilfsauftrag aus Kautschuk in Anwendung, der nach dem Pressen wieder entfernt wird. (E. P. 404 003 vom 29/6. 1932, ausg. 1/2. 1934.)

BRAUNS.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

—, *Die Cumaronharze*. Herst., Typen, Eigg., Verwendung in Öl- u. Celluloselacken sowie in der Gummiindustrie. (Rev. gén. Matières plast. 10. 10—12. Jan. 1934.)

W. WOLFF.

Maurice Gonfard, *Die Benzylcellulose und ihre Eigenschaften*. Übersicht über Herst., Analyse, Eigg. u. Verwendung in Lacken. (Rev. gén. Matières plast. 10. 3—6. Jan. 1934.)

W. WOLFF.

E. R. Grimsey, *Die Herstellung von Isolierlacken und Compounds*. Angaben über Herst. u. Verwendung von Isolierlacken u. Compounds sowie über deren Prüfung auf Isolierfähigkeit. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 4. 44—48. Febr. 1934.)

SCHEIFELE.

R. Stratta, *Über den Zusammenhalt von Celluloseacetatfilmen und Flugzeugleinen*. Sammelbericht über den Einfluß des Lösungsm. auf die Haftfestigkeit, Elastizität, Widerstandsfähigkeit u. Durchdringbarkeit von Celluloseacetatfilmen auf Leinen. (Ind. chimica 9. 319—22. März 1934. Turin.)

GRIMME.

—, *Die Metallisierung von Radioröhren durch mit Nitrocellulose gebundene Metallüberzüge*. Nach ausführlichen Angaben über die Anforderungen, die an derartige Überzüge gestellt werden, folgen Beschreibungen der Metallisierung durch Eintauchen in geschmolzene Metalle, durch elektrolyt. Abscheidung, durch kathod. Zerstäubung u. mittels des Metallspritzverf. Am besten bewährt hat sich indessen die Bronzierung mit Nitrocelluloselacken. Hierzu wird meist Cu-Bronze verwendet, die jedoch vorerst einer gründlichen Reinigung, entweder durch Waschen mit Aceton u. verd. Säuren oder durch Red., unterworfen u. darauf sofort in einem reichlich verd. Nitrocellulosespritzlack dispergiert werden muß. Der Lack wird am gleichen Tage verbraucht, da sonst der elektr. Widerstand der Überzüge zu groß wird. (Synthet. appl. Finishes 4. 280—85. 1933.)

W. WOLFF.

Soc. d'Électricité et de Mécanique, Brüssel, *Harzverbindungen*. Die Harze werden mit einem Chlorid oder einem aliphat. oder aromat. Säureanhydrid behandelt u. der Überschuß dieser beiden Behandlungsmittel entfernt, z. B. durch Dest. unter n. oder vermindertem Druck. (Belg. P. 375 389 vom 29/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931. E. Prior. 29/11. 1929. Zus. zu Blg. P. 355 010; C. 1931. II. 4104.) HLOCH.

Israel Rosenblum, New York, V. St. A., *Herstellung öllöslicher Harze*. Phenolaldehydharze werden mit Glycerintelestern von hochmolekularen Fettsäuren kondensiert. Man kann auch die Kondensation von Phenol u. CH₂O in Ggw. des Teilesters vornehmen. Z. B. werden 335 Teile Phenol, 268 Teile 40%ig. CH₂O, 370 Teile Kolophoniumglycerinester (SZ. 80), 6 Teile Zn-Resinat u. 150 Teile Glycerinmonolinoleat unter Druck 24 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Man dest. bei 170—200° das W. ab u. erhält ein in Toluol u. fetten Ölen l. Harz. Statt Phenol läßt sich *p*-Oxydiphenyl ver-

wenden. (E. P. 406 652 vom 31/5. 1932, ausg. 29/3. 1934. A. Prior. 1/6. 1931. Zus. zu E. P. 370 946; C. 1932. II. 1377.)

NOUVEL.

Resinox Corp., New York, N. Y., übert. von: **Kenneth M. Irej**, New Brunswick, N. J., V. St. A., *Herstellung öllöslicher Harze*. Man erhitzt 1 Mol. Aceton mit 3 Moll. Phenol in Ggw. von 5—6% HCl 48 Stdn. auf 70—80° u. dest. bei 160—180° mit W.-Dampf. Es entsteht ein Gemisch von 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan (I) (F. 150 bis 154°) u. einem Kondensationsprod. von I mit Aceton (F. 50°). Man erhitzt 100 Teile des Gemisches mit 20 Teilen 40%ig. CH₂O 2 Stdn. zum Sieden, dest. im Vakuum bis 200° u. erhält ein bei 100—110° schm., öllösliches Harz. Statt Aceton können Methyläthyl-, Methylpropyl- oder Äthylpropylketon, statt Phenol kann Kresol, statt CH₂O können Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Butyraldehyd verwendet werden. (A. P. 1 948 469 vom 29/10. 1931, ausg. 20/2. 1934.)

NOUVEL.

Victor Chemical Works, übert. von: **Willard H. Woodstock**, Chicago Heights, Ill., V. St. A., *Herstellung eines Amin-Aldehydharzes*. Das Verf. beruht auf der Kondensation von Thiophosphorylamid [PS(NH₂)₂], Phosphorylamid [PO(NH₂)₂] oder Phosphoramid [P(NH₂)₂] mit einem Aldehyd (Formaldehyd). Z. B. wird zunächst HCHO mit NH₃ zur Rk. gebracht u. dann PSCl₃ hinzugefügt. Das Endprod. ist nicht l. in W., wenig l. in Äthylenglykolmonobutyläther, leicht l. in Amylacetat. Es kann auch Paraformaldehyd als Ausgangsstoff verwendet werden. Die so erhaltenen Prodd. eignen sich als Zusatzmittel zu verd. Schwefel- oder Phosphorsäure zur Rostenfernung. Die Säuren greifen Metalle nach Zusatz der Harze nicht an. Auf gleiche Weise werden noch Harze gewonnen aus Furfuraldehyd in Rk. mit POCl₃, PCl₃ in Ggw. von Cyclohexanol, Benzol oder Xylol. Genaue Mengenangaben im Original. (A. P. 1 940 383 vom 14/4. 1932, ausg. 19/12. 1933.)

SCHINDVER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **William Johnson Smith Naunton**, Manchester, England, *Herstellung von Phenolharzpreßmischungen*. Man ordnet in einem Behälter schichtweise verschieden gefärbte Mischungen aus härtbarem Phenolharz, Füllstoff u. Pigmenten an, erhitzt den Behälter auf etwa 100° u. preßt mittels eines Stempels die plast. gewordene M. aus einer Öffnung in Streifen, Stäben o. dgl. aus, worauf man die erhaltenen Formkörper, zweckmäßig nach Zerkleinerung in mehr oder minder grobe Stücke, endgültig h. verpreßt. Z. B. ordnet man die Schichten in einem senkrechten, zylind. Behälter an u. preßt die M. aus einer runden Öffnung in der Wand nahe dem Boden aus, worauf, wie oben angegeben, verfahren wird. Man erhält Preßkörper von gesprenkeltem, marmoriertem oder gemasertem Aussehen. (E. P. 395 023 vom 8/1. 1932, ausg. 3/8. 1933.)

SARRE.

Ambi-Verwaltung Akt.-Ges. i. L., Berlin-Johannisthal (Stefan Goldschmidt, Karlsruhe i. B., Emil Gerisch, Karlsruhe-Rüppurr, und Wilhelm Beuschel, Karlsruhe i. B.), *Preßpolieren von Platten aus Kunstharz* mit Hilfe von Glasscheiben, dad. gek., daß die Glasscheiben in an sich bekannter Weise gehärtet sind. — Derartige Scheiben können beliebig oft, auch bei erhöhter Temp. verwendet werden u. gestatten es, Preßlinge von beträchtlicher Größe in einer Beschaffenheit herzustellen, wie sonst allenfalls durch nachträgliches Bearbeiten erreicht werden kann. (D. R. P. 594 647 Kl. 39a vom 25/6. 1932, ausg. 20/3. 1934.)

SARRE.

Monsanto Chemical Co., übert. von: **Thomas S. Carswell**, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Plastifizierungsmittel für Kunstharzmassen*, insbesondere aus Alkydharzen, bestehend aus Estern der Formel R'SO₂OR, in der R' ein aromat., R ein aliphat. Rest ist. Z. B. vermischt man 100 (Teile) geschmolzenes Glycerin-Phthalsäureharz mit 30 Benzolsulfonsäurephenylester oder 30 eines Esters aus p-Toluolsulfonsäure u. dem Monomethyläther des Äthylenglykols. Oder man vermischt 100 Phenol-Aldehydharz mit 30 p-Toluolsulfonsäureäthylester. Den sehr elast. Mischungen können Füll-, Farbstoffe usw. zugesetzt werden. (A. P. 1 924 396 vom 27/11. 1929, ausg. 29/8. 1933.)

SARRE.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Horace H. Hopkins**, Philadelphia, Pa., und **Frank A. Mc Dermott**, Claymont, Del., V. St. A., *Kunstharzlack*, bestehend aus Kondensationsprodd. mehrwertiger Alkohole mit mehrbas. Säuren u. Säuren, die bei der Hydrolyse trocknender Öle entstehen, sowie Füllstoffen u. Lösungsm. Gegebenenfalls wird ein Cellulosederiv. zugemischt. (Can. P. 311 488 vom 29/10. 1929, ausg. 19/5. 1931.)

BRAUNS.

Canadian Industries Ltd., Canada, übert. von: **Donald B. Bradner**, Hamilton, O., V. St. A., *Lacküberzug für Schiffsteile*, bestehend aus Celluloseester oder -äther,

Harz, Weichmachungsmitteln u. einem wasserlöslichen Toxin. (Can. P. 311 489 vom 31/12. 1929, ausg. 19/5. 1931.) BRAUNS.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **James E. Booge**, Newark, N. J., V. St. A., *Überzugsmasse* aus geblasenem trocknenden Öl u. gel. Nitrocellulose. Beispiel: 40—640 Teile eines geblasenen trocknenden Öles (Jodzahl 125 bis 140) u. 100 Teile in Äthylacetat gel. Nitrocellulose. (Can. P. 311 487 vom 29/10. 1929, ausg. 19/5. 1931.) BRAUNS.

Otto Frederik Mörch Jürgensen, Vivild, Dänemark, *Schutz von auf der Rückseite von Glas angebrachten Schriftzeichen o. dgl. gegen Feuchtigkeit und Wärme*. Die auf der Glasplatte angebrachten Schriftzeichen werden zunächst mit einer Schicht harttrocknendem Lackfirnis überzogen, worauf die erwärmte Glasplatte mit einer mit harttrocknendem Lackfirnis überzogenen, zuvor mit Lack o. dgl. imprägnierten Pappe vereinigt wird. Die Pappe wird mit gegebenenfalls erwärmtem harttrocknendem Malerfirnis getränkt, u. nach dem Trocknen wird die eine Seite wenigstens zweimal mit Lackfirnis überstrichen. Die mit Lackfirnis versehenen Flächen der Glasplatte sowie der Pappe werden unter Druck u. Erwärmung vereinigt. Nach dem Abkühlen ist die Glasplatte mit der Pappe unl. verbunden. (Dän. P. 47 708 vom 2/11. 1932, ausg. 28/8. 1933.) DREWS.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Hidemaro Endoh, *Über die Unterscheidung des vulkanisierten und unvulkanisierten Anteils kalt vulkanisierter Gummis*. Nicht vulkanisierter Kautschuk verändert sich beim Eintauchen in eine alkoh. Jodlsg. fast nicht, dagegen färbt sich kaltvulkanisierter Kautschuk nach einiger Zeit schokoladebraun. Auf diese Weise ist es leicht möglich, bei einem kaltvulkanisierten Stück Kautschuk festzustellen, inwieweit die Vulkanisation vorgeschritten war. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 25 B—26 B. Jan. 1934.) H. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandeln von Kautschuk*. Man behandelt Latex mit Alkalilauge u. erhöht die Stabilität der Latexemulsion durch Zusatz wasserlöslicher Emulgierungsmittel. (Belg. P. 375 315 vom 27/11. 1930, Auszug veröff. 30/5. 1931.) HLOCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hydrieren von Kautschuk*. Nachtrag zu F. P. 758043; C. 1934. I. 2985. Man hydriert auch in Ggw. von Lösungsmitteln unter erhöhtem Druck mit Katalysatoren aus den Schwermetallen der 6. Gruppe des period. Systems u. verwendet auch Mischungen von CuCO₃, Cr₂O₃, W-Sulfid oder von Pt- u. Mo-Sulfiden. Verwendung auch zum Verbessern von Schmieröl. (E. P. 402 925 vom 22/10. 1932, ausg. 4/1. 1934.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Carl S. Williams**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Die wasserfreien *Kondensationsprodd.* aus Aldehyden u. Aminen, z. B. aus 3 Mol Anilin u. 2 Mol CH₃CHO mit einem sauren Katalysator werden gemahlen u. mit ca. 10% CaO gemischt u. erhitzt, wobei die letzten in dem Prod. noch vorhandenen Reste von Kondensationswasser entfernt werden. Überschüssiges CaO, sowie das Ca(OH)₂ können mit dem Beschleuniger Kautschukmischungen zugesetzt werden u. wirken als Füllstoff. Diese getrockneten Beschleuniger zeigen in Kabelmischungen gute Wrkg. Statt CaO kann man auch CaC₂ verwenden. (A. P. 1 943 570 vom 25/3. 1932, ausg. 16/1. 1934.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Ira Williams**, Woodstown, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus Dithiocarbamaten der Formel $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > N \cdot CS \cdot SMe$, worin R u. R' Alkyl bedeuten, von denen eines eine Kette mit 4 oder mehr C enthält, u. Me Alkalimetall bedeutet. Genannt sind *Na-Dibutyldithiocarbamat* (F. 42°), *K-Dibutyldithiocarbamat*, *Na-Diheptyl-, -Dipentyl-, -Dihexyl-, -Butylhexyl-, -Butylheptyldithiocarbamat*, *Na-Heptyl-5-dimethylhexyldithiocarbamat*. Kautschuk wird mit einer wss. oder alkoh. Lsg. der Beschleuniger behandelt. — Man walzt 100 (Teile) Kautschuk, 2 S, 5 ZnO zu einer dünnen Platte u. suspendiert sie in einer 0,5%ig. Lsg. von Na-Dibutyldithiocarbamat 20 Min. bei 98°. — Man kann die Beschleuniger auch Kautschukmilch zusetzen. Statt W. kann

man auch Methanol, Äthanol, Glykol, Glycerin als Lösungsm. verwenden. (A. P. 1938 651 vom 25/2. 1932, ausg. 12/12. 1933.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **Winfield Scott**, Akron, O., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus dem in Ggw. einer Säure erhaltenen Rk.-Prod. eines Aldehyds mit einer SCHIFFSchen Base, insbesondere 2 Mol eines aliphat. Aldehyds mit dem Kondensationsprod. aus einem aliphat. Aldehyd u. dem Amin, wobei man vorzugsweise eine aliphat. Säure mit 4—10 C verwendet. — Man läßt je 1 Mol *n*-Butylamin u. Butyraldehyd unter 40° aufeinander einwirken u. setzt zu 1 Mol des Kondensationsprod. 2 Mol Butyraldehyd, sowie 0,5—3% Butter-, Valerian- oder Heptylsäure. Man erhitzt mehrere Stdn. (z. B. 40) auf 80—95°. Hellgelbe Fl. — Statt Butylamin kann man Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Vinyl-, Octyl- u. a. Amine, statt Butyraldehyd kann man Propion-, Hept-, Valeraldehyd verwenden. (A. P. 1931 394 vom 23/2. 1927, ausg. 17/10. 1933.) PANKOW.

George H. Stevens, Newark, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man setzt zu der Kautschukmischung Mono- u. Triphenylguanidin, gegebenenfalls zusammen mit NH₃ oder Anilin bzw. dessen Homologe oder eine Mischung beider. (A. P. 1921 375 vom 16/7. 1923, ausg. 8/8. 1933.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Ira Williams** und **Arthur M. Neal**, Wilmington, Del., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet einen Beschleuniger, wie Guanidine, Thioharnstoffe, Mercaptothiazole, Dithiocarbamate, Thiuramsulfide u. Thiosäuren zusammen mit einem substit. Ammonsalz, vorzugsweise der Formel R₁R₂R₃:NH·O·OC·R₄, worin R₃ u. R₄ Alkyl oder Aryl u. R₁ u. R₂ Alkyl oder H bedeuten. Solche salzbildende Amine sind Methyl-, Benzyl-, Dibutyl-, Trimethylamin, Piperidin u. Methylpropylamin; Amine mit arom. Gruppen sind weniger geeignet. Anorgan. Säuren (HCl) statt der in der Formel angegebenen organ. können ebenfalls verwendet werden. Genannt sind Dimethylammoniumacetat, -oleat, Dibutylammoniumacetat, -oleat, Methylammoniumbutyrat, Piperidin-, Pyridinbutyrat, Butylammoniumacetat, -oleat, -chlorid, Triäthanolammoniumacetat, Anilinsäure. Als Kombinationsbeschleuniger sind angegeben: Tetramethylthiuramdisulfid + Butylammoniumacetat, Tetramethylthiurammonosulfid + Dibutylammoniumoleat, Thiocarbamid + Butylammoniumacetat oder Piperidinbutyrat, Diphenylguanidin + Methylammoniumbutyrat, Mercaptobenzothiazol + Butylammoniumacetat oder Dibutylammoniumoleat. Aldehydaminbeschleuniger sind in dieser Kombination weniger brauchbar. (A. P. 1940 280 vom 15/1. 1930, ausg. 19/12. 1933.) PANKOW.

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: **Frederick Lewis Kilbourne jr.** und **John N. Street**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Vulkanisationsregler*. Zur Vermeidung der Anvulkanisation verwendet man Phthalsäureanhydrid, das mit Di-*o*-tolylguanidin u. Mercaptobenzothiazol durch Schmelzen in Stearinsäure gel. wird. Diese Mischung wird Kautschuk zugesetzt. Man kann auch Triphenyl-, Tolyphenyl- oder Diphenylguanidin oder Mercaptotolyl-, -xylyl- oder -naphthothiazol verwenden. (A. P. 1936 561 vom 17/1. 1931, ausg. 21/11. 1933.) PANKOW.

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: **Frederick Lewis Kilbourne jr.**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Vulkanisationsregler*. Statt Stearinsäure gemäß A. P. 1936561; vgl. vorst. Ref., verwendet man Aceton zum Mischen, das aus der M. wieder entfernt wird. Statt Phthalsäureanhydrid kann man auch Maleinsäureanhydrid, Benzoe-, Salicylsäure oder *p*-Toluolsulfochlorid als Regler verwenden. (A. P. 1936 562 vom 19/1. 1931, ausg. 21/11. 1933.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: **Paul C. Jones**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk und Kautschukisomere*, bestehend aus einem Aminoazo-KW-stoff, wie *p*-Aminoazobenzol, Aminoazonaphthalin, Dimethylaminoazobenzol oder gemischten Aminoazoverbb., z. B. von Bzl. u. Naphthalin. (A. P. 1919 726 vom 22/8. 1928, ausg. 25/7. 1933.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, O., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus den Prodd., die man durch Kondensation von 2 Mol Naphthol u. 1 Mol Aldehyd mit mehr als 1 C-Atom u. Rk. dieses Prod. mit 2 Mol arom. Amin erhält. — Man löst 2 Mol β -Naphthol in A., gibt 1 Mol Butyraldehyd zu u. rührt mit Na-Acetat 1—3 Stdn. Der A. wird abdest., der Rückstand mit W. u. Bzl. gewaschen u. 1 Mol des Rk.-Prod. mit mehr als 2 Mol Anilin in Ggw. von Anilindichlorid auf 180—200° unter Rühren 18 Stdn. erhitzt. Das k. Prod. wird mit W.-Dampf vom Anilin befreit u. mit HCl u. W. gewaschen. — Als weitere Alterungsschützer sind genannt die Kondensations-

prodd. von β -Naphthol-Benzaldehyd mit Anilin, β -Naphthol-Crotonaldehyd mit Anilin, von α - oder β -Naphthol u. Acet- oder Heptaldehyd mit Anilin, Toluidin, α - oder β -Naphthylamin. (A. P. 1946 002 vom 15/4. 1931, ausg. 6/2. 1934.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Webster N. Jones, Akron, O., Allergeschutzmittel für Kautschuk, bestehend aus Polyarylaminderiv. aliph. KW-stoffe, wie Ditolyläthylendiamin (F. 197—200°) oder den entsprechenden Deriv. des Anilins, Monoalkylanilins, Xylidins, Toluidins, Toluylendiamins, Benzidins, Naphthylendiamins, p-Aminodimethylanilins, sowie aus den Kondensationsprodd. mit aliph. oder arom. Aldehyden, z. B. von Ditolyläthylendiamin u. Aldol in Ggw. von HCl. (A. P. 1941 012 vom 15/8. 1927, ausg. 26/12. 1933.) PANKOW.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Gust. Komppa, Über das ätherische Öl der amerikanischen Fichte *Picea alba* Lk. (*Picea canadensis* Sarg.) Das bisher in reinem Zustand noch nicht gewonnene äth. Öl der Nadeln von *Picea alba* bildet einen Teil des sogenannten Hemlock- oder Spruce-tannenöls. — Zur Unters. gelangte ein durch W.-Dampfdest. aus luftgetrockneten jungen Zweigen u. Nadeln von *Picea alba* in 0,3^o/_oig. Ausbeute in Finnland gewonnenes Öl. D.₂₀²⁰ 0,9251; D.₄²⁰ 0,9235; n_D²⁰ = 1,47330; [α]_D²⁰ = +18,32; SZ. 1,87, EZ. 46,67; Estergeh. (berechnet als Bornylacetat) 16,33^o/_o. — Die Werte für Drehung u. Estergeh. weichen erheblich von denen des Spruceöls (vgl. CABLE, C. 1922. IV. 763) ab. Nachgewiesene Bestandteile: β -Pinen, Dipenten, l-Limonen, d-Campher, d-Bornylacetat, akt. Fenchylalkohol u. ein Sesquiterpen, welches das linksdrehende Cadinenbischydrochlorid (F. 116—117°) bildet. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. 38. Nr. 8. 6 Seiten. 1933. [nach dtsh. Übersetz. ref.]) ELLMER.

Georges Igolen, Über die Konstanten des Muskateller Salbeioles. Äth. Öle eigener Dest. der blühenden Spitzen von *Salvia sclarea* L. zur Zeit der reifenden Samen hatten folgende physikal. Eig.: D.₁₅ 0,8975—0,911; α_D = -7° bis -20° (meist von -8,30° bis -11°); n_D²⁰ = 1,4648—1,4658; SZ. 0,1—0,7; EZ. 140—194,1; Estergeh. (berechnet als Linalylacetat) 49—67,9^o/_o; EZ. nach k. Formylierung 238,9—259,7. Meist l. in 3—5 Voll. 70^o/_oig. A., unter Trübung bei weiterem Zusatz, l. in weniger als 1 Vol. 80^o/_oig. A. ohne Trübung bei weiterem Zusatz. (Parfums de France 12. 34. Febr. 1934.) ELLMER.

L.-S. Glichitch und Y.-R. Naves, Über die ätherischen Öle von *Ocimum gratissimum* L. und *Ocimum canum sims* und die ausschließlich physiologische Unterscheidung botanischer Arten. I. Mitt. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 3492 referierten Arbeit. (Parfums de France 11. 258—63. 1933.) ELLMER.

L.-S. Glichitch und Y.-R. Naves, Über die ätherischen Öle von *Ocimum gratissimum* L. und *Ocimum canum sims* und die ausschließlich physiologische Unterscheidung botanischer Arten. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 3492 referierten Arbeit. (Parfums de France 11. 283—88. 1933.) ELLMER.

L. Traubaud, Die terpenfreie Orangenessenz aus Französisch-Guinea. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2836 referierten Arbeit. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20. 87—88. 25/3. 1934.) ELLMER.

—, Die Verwendung der Citronenölterpene. Die bei der Deterpenisierung des Citronenöls anfallenden Mengen Limonen u. Penten können als Terpentinersatz u. zur Herst. von Schädlingsbekämpfungsmitteln dienen. (G. Chimici 28. 120—23. April 1934.) GRIMME.

Th. Ruemele, Die Terpenkörper der Parfümerie. Es werden die geruchlich wichtigsten Terpene u. Sesquiterpene der cycl. u. acycl. Reihe sowie deren Oxy- u. Oxoverbb. in bezug auf ihre strukturellen u. genet. Zusammenhänge besprochen. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20. 67—68. 10/3. 1934.) ELLMER.

Carl Voss, Über Birkenensaft und seine Verwendung. Gewinnung von natürlichem Birkenensaft, Vorschriften für die Herst. von Birkenhaarwasser u. fl. Birkenhaarwaschseife. (Seifensieder-Ztg. 61. 163—64. 28/2. 1934.) ELLMER.

Alfons Ly, Sonnenbrandschutz und Hautbräunung. Vorschriften. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20. 68—70. 10/3. 1934.) ELLMER.

Josef Augustin, Modernisierte Badepräparate. Vorschriften zur Herst. unter Verwendung von Netzmitteln. (Seifensieder-Ztg. 61. 161—62. 28/2. 1934.) ELLMER.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Lühder, *Kartoffelflocken als Ersatzrohstoff für Frischkartoffeln in Brennerien*. Ausführungen über Verwendbarkeit, Wirtschaftlichkeit u. Verarbeitung. (Z. Spiritus-ind. 57. 61—62. 15/3. 1934.) GROSZFELD.

Rüdiger, *Trübung beim Herabsetzen von Kirschbranntwein*. Die Trübungsgrenze liegt gewöhnlich zwischen 40—45 Vol.-% A. Die schwerflüchtigen Trübungsbestandteile gehen bei der Dest. bei Beginn des Nachlaufs über. Hartes W. verursacht bei Verdünnung des Brantweines leichter Trübung als weiches, doch ist sie dann geringer als durch organ. Trübungsstoffe. Kältetrübungen entstehen nicht bei Verdünnung mit W., sondern nur durch Abkühlung. Ein durch Herabsetzen mit W. getrüberter Brantwein darf erst nach 24 Stdn. k. Stehen filtriert werden. Beim Mischen ist stets der Brantwein zum W., nicht umgekehrt zu geben. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 55. 69—70. 13/2. 1934. Hohenheim.) GROSZFELD.

H. Mohler, *Spektrophotometrische Untersuchungen über Kirschwasser*. Von Kirschwasser mit 50 Vol.-% A. wurden bei der Dest. 16 verschiedene Fraktionen aufgefungen u. darin die Extinktionskurven nach HENRI aufgenommen. Jede Fraktion ergab eine andere Kurve zwischen 2300—3400 Å, mit charakterist. Maxima u. Inflexionen. Mit steigendem Kp. der Fraktionen werden die Kurven zuerst immer steiler, um nachher wieder flacher zu verlaufen. Die steilsten Kurven liegen bei Fraktionen mit Kp. 85 bis 93°, die auch vorwiegend die Bukettstoffe des Kirschwassers enthalten. Bei einer Fraktion (13) war das Maximum bei 2760 Å auf den Furfurolgeh. zurückzuführen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 25. 8. 1934. Zürich.) GROSZFELD.

H. Mohler und Helene Volkart, *Alkoholbonifikateur*. Ausführliche Analyse einer Essenz zur künstlichen Aromatisierung von Spirituosen, bestehend aus einer Lsg. von Geschmacks- u. Geruchsstoffen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 25. 50—54. 1934. Zürich, Chem. Lab. d. Stadt.) GROSZFELD.

Luigi Casale, *Der Eisengehalt des Weines*. Nach Verss. des Vf. liegt der Eisengeh. des Weines nur zu geringem Teile in Salzform vor, die Hauptmenge in Form kolloidaler Fe(OH)₃-Verbb., welche absorptiv von den Säureanionen gebunden sind. Die Verbb. können leicht unl. durch P₂O₅-Anion u. Tannin ausgefällt werden, u. zwar bei p_H = 2,9, wenn der Fe-Geh. nicht zu klein u. der Geh. an organ. Säuren gering ist, bei p_H = 4,4 bei höherer Säurekonz. Dabei ist zu beachten, daß Phosphatüberschuß wieder lösend wirkt. Die Auswrgk. dieser Erkenntnis auf die Enteisung von Wein wird eingehend besprochen. Vorschriften zur Enteisung werden später mitgeteilt. (Ind. chimica 9. 306—12. März 1934. Asti.) GRIMME.

Arne Boas, *Über den Nachweis einer Bierhefebeimischung in Preßhefe*. Die Unterschiede zwischen Preßhefe u. Bierhefe sind zum Nachweis letzterer ausreichend. Maßgebend sind die Verf. von BAU u. HERZFELD, darauf beruhend, daß nur Bierhefen Melibiose vergären. Weiter verwendbar zur Unterscheidung sind die verschiedene NaCl-Empfindlichkeit, Färbevermögen unter verschiedenen Versuchsbedingungen sowie das Cytochromspektrum. Das mkr. Verf. von LINDNER zur Best. einer Preßhefeverfälschung mit Bierhefe ist sehr zuverlässig, verlangt aber große Übung in der mkr. Beobachtung von Hefezellen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 25. 22—39. 1934. Hindelbank, Hefefabriken A. G.) GROSZFELD.

Soc. des Etablissements Barbet, Frankreich, *Gleichzeitige Destillation und Rektifikation aus Maischen mit Aceton-, Äthyl- und Butylalkoholgehalt*. Nachdem Aldehyde u. Buttersäure am Kopf der ersten Kolonne entfernt worden sind, geschieht die Aufarbeitung der 3 Komponenten mit Hilfe der azeotropen Dest., wobei jede der Komponenten als azeotropes Gemisch mit einer anderen Komponente auftritt. Die am Kopf jeder Kolonne austretenden unfertigen, nicht pasteurisierten Prodd. werden zur endgültigen Rektifikation der jeweils vorangehenden Kolonne zugeführt. App. ist näher beschrieben. (F. P. 760 740 vom 1/12. 1932, ausg. 1/3. 1934.) SCHINDLER.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, übert. von: **Frank J. Cahn**, Chicago, *Citronensäure durch Gärung*. Sucrose enthaltende Pflanzenteile werden unter Hinzufügen von unl. Alkalien mit Citronensäure erzeugenden Bakterien beimpft u. vergoren. (Can. P. 310 133 vom 4/1. 1930, ausg. 7/4. 1931.) SCHINDLER.

International Yeast Co. Ltd., London, und **Henry Brougham Hutchinson**, Epsom, *Hefekonservierung*. An Stelle von W. wird die zu pressende Hefe mit einer verd. Lsg. von Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Amylalkohol behandelt. Z. B.

wird hierzu entweder eine 2%,ig. wss. A.-Lsg. im Verhältnis von 12—14% zum Gewicht der gepreßten Hefe oder eine solche aus 0,86% A. + 0,14% Butylalkohol mit etwa 1 Stde. Einwirkungszeit verwendet. Die so hergestellte Hefe hält sich 7 Tage im warmen Raum frisch. (E. P. 406 398 vom 29/9. 1932, ausg. 22/3. 1934.) SCHINDLER.

Nitya Gopal Chatterji, Cawnpore, Brit. Indien, *Alkoholenwässerung*. Der A. wird entweder mit Kaliumfluorid oder dessen konz. Lsg. geschüttelt, das Gemisch dest. oder die überstehende, den wasserfreien A. enthaltende Fl. abdest. Es können aber auch die A.-Dämpfe mit dem Salz oder dessen konz. Lsg. im Gegenstrom gewaschen werden. Die Regenerierung des Salzes geschieht bei höherer Temp. u. im Vakuum. (Ind. P. 19 124 vom 10/8. 1932, ausg. 4/2. 1933.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

T. Merian, *Das Etikettieren der Konservendosen sowie der dazu nötige Klebstoff*. Prakt. Angaben. Als Leim erwies sich synthet. Tragant als besonders geeignet. (Braunschweig. Konservenztg. 1934. Nr. 13. 7—8. 28/3. Braunschweig.) GROSZFELD.

—, *Konservierung von Spinat nach neuen Gesichtspunkten*. Schilderung der Herst. von Spinatkonserven. Vorschlag, beim k. Waschen der Blätter Konservierungsmittelzusatz zu versuchen. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 133—34. 22/3. 1934.) GD.

Carl S. Pederson, *Die Wirkung einer Impfung auf Güte, chemische Zusammensetzung und Bakterienflora von Sauerkraut*. Mischimpfung u. Reinkulturen von *Str. lactis*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobac. pentoaceticus* u. *L. cucumeris* erwiesen sich von zweifelhaftem Wert, Impfung von *Str. lactis* oder *Leuconostoc mesenteroides* als am erfolgreichsten bei n. Fermentation. Mit Säureweckern aus Krautsaft mit 0,3% u. mehr Säure entstand ein Kraut von geringerer Güte, bei unter 0,25% Säure entstand n. Kraut, doch ohne besondere Vorzüge. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Techn. Bull. Nr. 216. 19 Seiten. 1933.) GROSZFELD.

Carl S. Pederson, *Untersuchung von gegorenen Nahrungsmitteln durch Laboratoriumsmethoden*. Unters. von zahlreichen Proben Sauerkraut ergab, daß gute u. ausgezeichnete Sorten zwischen 0,15—0,35% flüchtige Säure enthalten. Sekundäre Gärungen sind oft durch Hefen bedingt u. bewirken hefigen oder fauligen Geruch. Oft kann ihre Wrkg. an erhöhtem A.-Geh. erkannt werden. Eine Verfälschung besteht im Waschen von verfarbtem Kraut, das dann n. Aussehen aber schlechten Geschmack erhält. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 24. 229—34. März 1934. Geneva, New York, Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

C. Pyriki, *Über die Verteilung des Nicotins beim Rauchen von Zigaretten*. (Vgl. WENUSCH, C. 1934. I. 3141.) Während die Befunde des Vf. bzgl. des Übergangs von Nicotin (I) beim Verrauchen von Tabak in den Hauptstrom mit den Angaben von WENUSCH (l. c.) übereinstimmen, fand Vf. beim Verrauchen von Zigaretten im PFYLSchen App. u. bei Best. von I nach dem Verf. von PFYL u. SCHMITT eine I-Anreicherung im Stummel von 13—17% u. im Nebenstrom 37—47% des Tabak-I, so daß das wiedergefundene I sich auf 74—85% des Tabak-I beläuft. Die Abweichungen von den Ergebnissen von WENUSCH, der nur 40% Tabak-I wiederfand, sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Verf. des Verrauchens u. der I-Best. zurückzuführen. (Chemiker-Ztg. 58. 279. 4/4. 1934. Dresden.) KOBEL.

A. Wenusch, *Über die Verteilung des Nicotins beim Rauchen von Zigaretten*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Vf. erzielte keine Nicotin-(I)-anreicherung im Stummel, da er keine Tabake der alkal. Gruppe verwandte. — Der I-Geh. des Nebenstromrauchs ist von der Länge des Stummels, den Rauchintervallen u. der Abrauchdauer abhängig, so daß eine Vergleichbarkeit verschiedener Verss. erschwert ist. (Chemiker-Ztg. 58. 310. 14/4. 1934.) KOBEL.

Vitéz Ladislaus Nagy und Ladislaus Barta, *Wieviel Nicotin geht in den Zigarren- und Pfeifenrauch über?* Bei Unters. nach dem Verf. von BODNAR u. NAGY (vgl. C. 1931. I. 1034) wurde gefunden, daß das Nicotin nicht nur beim Verglimmen, sondern auch beim Verbrennen der Zigarre u. bei der Verbrennung des Tabaks in der Pfeife vollständig in den Rauch übergeht, ohne daß ein Teil davon verbrannt oder zers. wird. (Angew. Chem. 47. 214—15. 7/4. 1934. Debreczen, Ungarn.) GROSZFELD.

Yuzuru Okuda und Kazuo Yamafuji, *Eine chemische Veränderung in den Muskelproteinen bei der Konservenherstellung*. Muskelproteine von Hühnern, Fischen u. andern Tieren wurden in Glasröhren 1 Stde. auf 130—140° erhitzt u. dann untersucht: Die [H⁺] zeigte in allen Fällen Annäherung an den Neutralpunkt. Etwa 20%

des Protein-N wurde durch Erhitzen in Peptone, Peptide u. Aminosäuren verwandelt. Die Bldg. der l. N-Verbb. ist als Ursache des raschen Verderbens eines Büchseninhaltes nach dem Öffnen anzusehen. Durch das Erhitzen tritt allgemein Abnahme des N-Geh. der Proteine ein, besonders stark bei hohem p_H , keine erhebliche Änderung im P-Geh., solange die Rk. neutral, erhöhte bei saurer oder alkal. Rk. Die NH_3 - u. H_2S -Mengen wuchsen proportional zum p_H , Erklärung für das raschere Verderben bei schlechter Verzinnung u. erhöhtem p_H -Geh. Nach dem VAN SLYKE-Vorf. waren bei erhöhtem p_H Gesamt-N, NH_3 - u. Cystin-N erniedrigt, Melanin-N erhöht. Die Mengen Cystin, Arginin, Histidin u. Lysin in den Rohstoffen zeigten in allen drei Fällen Neigung zum Sinken, Cystin am deutlichsten bei höherem, Lysin bei niedrigerem p_H . Die Abnahmen von Tryptophan nach MAY-ROSE u. an Tyrosin nach FOLIN-DENIS beim Erhitzen waren beträchtlich, Zers. von Prolin nach FISHER-BECHNER wurde nicht beobachtet. Cystein u. Cystin nach OKUDA-KATAI gingen beim Erhitzen wechselseitig ineinander über u. nahmen insgesamt ab, am meisten bei hohem p_H , Cystein mehr als Cystin. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 75—83. Febr. 1934. Fukuoka, Kyushu Imp. Univ. [Orig. engl.].)

GROSZFELD.

J. A. Smorodintsev und L. A. Philippova, *Zunahme des Glykogens während der Autolyse des Fleisches*. Bei der Autolyse von Rindfleisch findet sowohl bei 4° als bei 34° erst eine erhebliche Abnahme des *Glykogengeh.* in den Extrakten auf $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ des 1 Stde. nach dem Schlachten ermittelten Wertes statt, später nimmt der Glykogenwert zu. Die Zunahme begann bei 4° nach 10 Tagen, bei 34° nach 48 Stdn. Die Gesamtkohlenhydratfraktion, ausgedrückt in Äquivalenten Milchsäure, erreichte ihr Minimum bei 34° nach 24 Stdn., bei 4° nach 120 Stdn.; danach fand Ansteigen dieser Fraktion statt u. es wurde schließlich wieder der 1 Stde. nach dem Schlachten festgestellte Wert erreicht. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 140—44. Jan. 1934. Institut de l'Industrie de la viande.)

KOBEL.

André M. Leroy, *Eine Methode zur Kontrolle der Ernährung der Milchkuhe*. Ableitung einer statist. Methode, beruhend auf Fütterung mit einer Grundration u. Zulage von bekanntem Futterwert. Über Einzelheiten u. Berechnungsweise vgl. Original. (Lait 14. 266—74. 366—73. April 1934.)

GROSZFELD.

Gminder und J. Umbrecht, *Zur Frage der Veränderung der Milchzusammensetzung bei Erkrankung der Geschlechtsorgane der Kuh*. Stallproben von Milch einer Kuh mit eitrigem Scheidenausfluß zeigten n. Zus. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 44. 246—47. 1/4. 1934.)

GROSZFELD.

Karl J. Demeter und Fritz Sauer, *Beiträge zur Kenntnis der Coli-aerogenes-Bakterien in Milch*. Versuchsergebnisse mit rund 115 aus Milch gewonnenen Vertretern der Coli-aerogenes-Gruppe. Die Reaktionskombinationen wurden aus den Ergebnissen der Indol-, Methylrot-, VOGES-PROSKAUER- u. Citratprobe gebildet. Für Coli gilt die ++—, für Aerogenes die ——++-Kombination als typ. Die Indol- u. Citratprobe schienen wenig vom Alter der Stämme abhängig zu sein; die Methylrot- u. besonders die VOGES-PROSKAUER-Probe zeigten sich wesentlich variabler u. gaben bei Prüfung derselben Stämme im 2. Jahr weniger positive Proben. Verglichen mit der gewöhnlichen Lactosebouillon ist die schädigende Wrkg. des Krystallviolettts auch für Coli-aerogenes-Bakterien nicht zu verkennen; 15,3% der Stämme, anscheinend dem Aerogenestyp näherstehende, vermochten dabei nicht Gas zu bilden. Auf Grund der Vergärungsergebnisse mit Kohlenhydraten wurden 12 Gruppen gebildet, die zum Teil Beziehungen zu obigen Reaktionskombinationen zeigten. Starke potentielle u. aktuelle Säuerung ohne Gasbildg. wurde öfter beobachtet. Bei den Gelatineverflüssigern scheinen die zur gram-positiven Seite neigenden eher zu Aerogenes-, die gram-negativen zur Coliverwandtschaft zu gehören. Unter Ausschluß der Gelatineverflüssiger gehörten bei den aus Milch stammenden Stämmen 25,3% zur Coli-, 19,2% zur Aerogenesgruppe; die übrigen verteilen sich auf Zwischenformen. (Milchwirtschaftl. Forschg. 16. 236—76. 15/3. 1934. Weihenstephan, Südd. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GROSZFELD.

A. T. R. Mattick, *Zerstörung von Bakterien in Milch durch ultraviolettes Licht*. Nach Verss. an 29 teilweise colihaltigen Milchproben betrug die Keimzahlabnahme nach Bestrahlung in dünner Schicht im App. von HENRI (1910) zwischen 80,21 bis 99,7%. Auch Colikeime wurden (außer bei einer Probe) abgetötet. Der Geschmack der Milch wurde bei der gewählten Einw.-Zeit nicht beeinflusst. (Milk Ind. 14. Nr. 10. 34—36. 1934. Reading, Univ.)

GROSZFELD.

R. Burri, *Die an der Bildung des Butteraromas beteiligten Bakterien*. Im Zusammenhang werden Rahmsäuerung mit Reinkulturen ausgewählter Milchsäurebakterien,

Erreger des eigentlichen Butteraromas, Zurückführung des spezif. Buttergeruches auf Diacetyl, dessen Entstehung durch Bakterien u. die neuzeitlichen Säurewecker des Handels besprochen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 25. 1—7. 1934. Liebefeld.) Gd.

C. Huyge, *Beiträge zur Untersuchung von belgischer Butter*. Variationsstatist. Angaben über flüchtige Fettsäuren u. Refraktometerzahlen für verschiedene Landesgebiete. Tabellen u. Kurven. Über Einzelheiten vgl. Original. (Lait 14. 256—66. 374—85. März 1934. Gembloux, Station laitière de l'État.) GROSZFELD.

C. Hüttig, *Bakteriologische Versuche über die Einwirkung von Duwockgärfutter und duwockhaltigem Heu auf die Eignung der Milch für die Weichkäseerei*. Duwockmilch wies vornehmlich während der Fütterung mit duwockhaltigem Heu deutliche Neigung zu starker Gasbildg. auf, andere Milch zu gleicher Zeit trotz der gleichen Impfung mit Bact. aerogenes nicht. Verkäsung von roher Duwockmilch ohne Zusatz von Rahmsäuerungskultur lieferte keine einwandfrei gereiften Frühstückskäse nach Limburger Art. Ursache: Mangel an geeigneten Milchsäurebakterien, dafür Überwiegen von Streptokokken aus der Faeciumgruppe. Bei Zusatz von 0,2% Rahmsäuerungskultur wurden n. reifende Weichkäse erhalten. Bei Duwockgärfutter kann die Veränderung der Milch auch durch das Sauerfutter an sich bedingt sein. (Milchwirtschaftl. Forschg. 16. 229—35. 15/3. 1934. Kiel, Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GROSZFELD.

Maria Sgarzi, *Über die Bestimmung der Asche in gesalzenem Brot*. Vergleichende Unters. ergaben die Überlegenheit der offiziellen Methode gegenüber anderen Vorschlägen. Vf. schlägt jedoch vor, die Auswaschung der Aschenbestandteile durch Verwendung einer Zentrifuge zeitlich erheblich zu verkürzen. (Ann. Chim. applicata 24. 97—104. Febr. 1934. Perugia.) GRIMME.

H. Mohler und H. Benz, *Die Bestimmung des Fettes und der Nachweis von Glycerin in Marzipan*. 10 g Marzipanmasse werden mit 100 ccm 10%ig. HCl 1 Stde. auf dem sd. W.-Bad erwärmt, filtriert, ausgewaschen, Filter getrocknet u. nach Verreiben mit Sand 8 Stdn. im SOXHLET-App. mit Ä. ausgezogen. Gleiche Ergebnisse wie nach BRAUNSDORF (vgl. C. 1931. II. 2233) bzw. KUEHLMANN u. GROSZFELD (vgl. C. 1926. I. 1898). — Zum Nachweis des Glycerins werden 10 g Marzipanmasse + 20 ccm absol. A. verrieben u. filtriert. Das Filtrat wird mit 5 g Ca(OH)₂ + 5 ccm W. auf dem W.-Bad angerieben u. fast zur Trockne verdampft. Zum Rückstand gibt man 20 ccm 96%ig. A., verreibt, filtriert u. dampft das Filtrat wieder auf dem W.-Bad ein, nimmt den Sirup mit 10 ccm 96%ig. A. + 2 Messerspitzen Ca(OH)₂ + 10 ccm W. auf, kocht auf, filtriert u. verdampft wieder auf 5 cm, die dann mit 10 ccm frischem, 0,5%ig. Bromwasser 20 Min. im sd. W.-Bade erhitzt werden. Br₂-Überschuß wird durch Kochen vertrieben. (Umwandlung des Glycerins in Dioxyaceton.) Zu 0,4 ccm der Lsg. gibt man 0,1 ccm 2%ig. alkoh. β-Naphtthollsg. + 2 ccm H₂SO₄ u. erwärmt 2 Min. im sd. W.-Bad. Gelbgrüne Färbung mit gleicher Fluorescenz zeigt Glycerin an. Noch 1% davon ist nachweisbar. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 25. 47—50. 1934. Zürich, Chem. Lab. der Stadt.) GROSZFELD.

J. Großfeld, *Untersuchung invertzuckerhaltiger Marzipan- und Persipanproben*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1930. II. 3098.) Nichtberücksichtigung einer Saccharoseinversion durch zugesetztes Invertin liefert bei der polarimetr. Unters. zu niedrige Zucker- u. Stärkesirupgehh. Zur Erkennung einer Saccharoseinversion bzw. zum Nachweis von Invertzucker neben Saccharose bewährte sich das Reagens von STANLEY-BENEDICT. Zur Ermittlung der gesamten (invertierten + nichtinvertierten) Saccharose wird ein Verf. beschrieben, bei dem der Gesamtextrakt aus D. der Lsg. abgeleitet, um die Nichtsaccharose, berechnet als Stärkesirup trockenmasse aus Extrakt u. Polarisation nach Inversion, vermindert u. die restliche Saccharose auf die entsprechende Inversionsdrehungsverminderung umgerechnet wird; diese addiert zur Polarisation nach Inversion liefert die Anfangsdrehung der nichtinvertierten Probe u. damit nach besonderer Tabelle den Zucker- u. Stärkesirupgeh. Erläuterung des Berechnungsganges an einem Beispiel im Original. 6 Marzipan- u. Persipanproben des Kleinhandels, die teilweise an der Luft zu einer klebrigen M. zerflossen, enthielten 3—18% Invertzucker. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1934. 33—35. 15/3. Berlin.) GROSZFELD.

Ladislau Barta, *Über die Bestimmung des Ammoniaks im Tabakrauch*. (Angew. Chem. 47. 215—16. 7/4. 1934. — C. 1934. I. 2367.) GROSZFELD.

Wolfgang Leithe, *Pyknometrische Fettbestimmung in Milch, Rahm, Butter und Käse*. 20 ccm Milch werden in einem Koch-Scheidetrichter (Abbildung im Original) mit 20 ccm konz. HCl 1/2 Min. gekocht, gekühlt, mit 5 ccm 50%ig. ZnCl₂-Lsg. versetzt,

30 cem CCl₄ zugefügt u. $\frac{1}{2}$ —1 Min. kräftig geschüttelt. Man filtriert auf näher angegebene Weise durch Watte in ein Pyknometer, hält 10—15 Min. auf 20°, stellt ein u. wägt, Berechnung mittels einer Tabelle. — Weitere Vorschriften für Kaffeerahm, Schlagrahm, Butter u. Käse. Die D. von Butterfett u. Käsefett in CCl₄-Lsg. wurde zu 0,919—0,921, Mittel 0,920, gefunden. Vergleichende Verss. ergaben gute Übereinstimmung mit gewichtsanalyt. Verff. (Z. Unters. Lebensmittel 67. 441—46. April 1934. Wien, Univ.)

GROSZFELD.

E. H. Parfitt, *Methoden für die mikrobiologische Analyse von Butter*. Besprechung der bakteriolog. Butterunters. Über Einzelheiten vgl. Original. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 24. 303—08. April 1934. Lafayette, PURDUE Univ., Agricult. Experim. Station.)

GROSZFELD.

Francis Albert Linton, Ontario, *Nahrungsmittel*, bestehend aus: Weizen, Reis, Gerste, Kleie, Hafer, Leinsamen, Knochenmark u. anorgan. Salzen. Diese Stoffe werden miteinander vermahlen, gegebenenfalls bestrahlt, ohne Fl.-Zusatz gedämpft u. im Ofen getrocknet. (Can. P. 309 424 vom 13/6. 1930, ausg. 17/3. 1931.) SCHI.

Caroline Margaret Ohlke, Ottawa, Canada, *Zwiebackmehl*. Es werden miteinander gemischt: Buchweizenmehl, Brotrindmehl, Weizen-, Kartoffel- u. Reismehl. Hierzu kommen Milchpulver, Zucker, Salz u. Backpulver, das aus Natriumbicarbonat, Weinstein u. Weinsäure besteht. (Can. P. 314 755 vom 2/11. 1928, ausg. 1/9. 1931.)

SCHINDLER.

Frederik FitzGerald, Ontario, Canada, *Biskuits, Keks und andere Nahrungsmittel*. Weizenkeime werden mit U.-V.-Licht bestrahlt u. unter Schonung der Vitamine A, B 1, B 2, D u. E mit den anderen Zeigzutaten bei höchstens 250° gebacken. (Can. P. 313 421 vom 9/12. 1929, ausg. 21/7. 1931.)

SCHINDLER.

Joseph F. Gilbreath, Louisville, Ky., V. St. A., *Veredeln von Kaffee*. Man behandelt frisch gerösteten Kaffee, solange er noch h. ist, mit einem Gemisch von W. u. einer organ. Säure, wie Essig- oder Citronensäure. (A. P. 1 946 398 vom 17/4. 1931, ausg. 6/2. 1934.)

BIEBERSTEIN.

G. Laitat, Ixelles-Brüssel, Belgien, *Coffeinarmen oder -freien Kaffee*. Man behandelt die grünen Kaffeebohnen zwischen 60 u. 90° mit W., das freies Alkali oder Carbonat enthält. (Belg. P. 1 373 515 vom 18/9. 1930, Auszug veröff. 13/3. 1931.) HLOCH.

Lilienfield Bros. & Co., übert. von: **Walter E. Lilienfield**, Chicago, Ill., V. St. A., *Behandlung von Tabak mit ultravioletten Strahlen nach dem Fermentieren*. (Can. P. 311 102 vom 15/1. 1931, ausg. 5/5. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Rudolf Hofmann, Bukarest, *Verwertung von Tabakabfällen*, insbesondere zur Gewinnung von *Nicotin* (I), dad. gek., daß man 1. Tabakabfälle in an sich bekannter Weise nach Alkalizusatz durch Dampfdest. von flüchtigen Basen befreit, worauf man den Rückstand durch Verkohlen unter Luftabschluß u. Waschen in eine Adsorptionsmasse überführt, — 2. zwecks Abtrennens des I von NH₃ das Dampfgemisch durch eine nach Anspruch 1 erhaltene Adsorptionsmasse leitet, aus der das adsorbierte I mit Hilfe von Ä. oder PAe. in üblicher Weise durch Abdampfen des Lösungsm. oder fraktionierte Dest. gewonnen wird. — Die Adsorptionsmasse besteht aus 80% C u. 20% kolloidaler SiO₂ u. ist sehr akt. (D. R. P. 593 259 Kl. 12p vom 26/1. 1933, ausg. 23/2. 1934.)

ALTPETER.

[russ.] **A. N. Mironow**, Die Technologie der Darmherstellung. Leningrad: Snahtechid. 1933. (283 S.) Rbl. 4.50.

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

R. Fussteig, *Über die Wirkung von Bleicherden in der Öl- und Fettindustrie*. Die durch Behandlung mit Säuren künstlich aktivierten Bleicherden enthalten stets Säurereste u. sind hygroskop., wodurch ihre Wirksamkeit vermindert wird. Die natürlichen Bleicherden erleiden durch W. keine Abnahme der Aktivität. Die Erde *Carlolit* (Karlsbad), deren Entstehung u. techn. Gewinnung beschrieben wird, ist trotz geringen Alkaligeh. hochwirksam u. ermöglicht einfache Bleichbehandlung auch in Verb. mit H₂SO₄. Durch sie werden gegenüber künstlich aktivierten Erden auch die Vitamine A u. D nicht geschädigt oder oxydiert. (Oliën Vetten Oliezaden 18. 470—71. 485—86. 17/2. 1934.)

GROSZFELD.

O. Billig, *Über Türkschrotöl*. Herst., Zus., Eigg., Analyse. (Färgeritekn. 10. 46—48. März 1934. Borås.) R. K. MÜLLER.

Oswaldo de Lazzarini Peckolt, *Haifischleberöl*. I. (vorläufige) Mitt. VI. weist auf den besonderen Reichtum dieses Öls an *Vitamin A* u. *D* hin; der Geh. an diesen Vitaminen soll dem des Leberöls von Hippoglossus hippoglossus gleichkommen oder überlegen sein. (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. 14. 450—57. Okt. 1933.) WILLSTAEDT.

N. A. Sørensen, *Die Farbstoffe des Tranes von Orthogoriscus mola*. *Lipochrome in den Fetten mariner Tiere*. III. (II. vgl. SCHMIDT-NIELSEN u. SØRENSEN, C. 1933. I. 1865.) Der Klumpfisch (*Orthogoriscus mola*, *Mola mola*) hat eine gelbgefärbte Leber, enthaltend 40—50% eines gelb- bis orangefarbenen Trans. Aus der Lsg. des Trans in Bzn. adsorbiert CaCO₃ keinen Farbstoff. An Talkum wurde in einem Falle kein Farbstoff adsorbiert; bei stärker gefärbten Bzn.-Lsgg. aus 2 weiteren Leberölen wurde der Farbstoff nur teilweise von Talkum adsorbiert u. nach Auswaschen mit Bzn. u. Eindampfen in einer CS₂-Lsg. spektrograph. untersucht. Der Farbstoff verhielt sich in jeder Beziehung wie der des Regaleucus u. Cyclopterus. Er besteht im wesentlichen aus α -Carotin u. enthält außerdem kleine Mengen eines Farbstoffes, der wahrscheinlich mit dem Crustaceenfarbstoff *Astacin* verwandt ist. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 6. 154—57. 1933.) SCHÖNFELD.

Monsoin, *Aus der Praxis der Grundseifenverarbeitung*. Die Schwierigkeiten in der Pliierfähigkeit von Seifen liegen vor allem im zu harten Fettansatz oder zu hohen Salzgeh. Am besten verarbeiten sich Seifen mit einem Titer von 38—42° u. nicht über 0,5% Salzgeh. Um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, werden 2 Zusätze (Zusatzmenge 1%) folgender Zus. empfohlen: 300 g Bienenwachs, 400 g Lanol. anhydr., 390 g Ol. vasel. alb., 300 g W., 17 g Borax, 650 g Na-Thiosulfat, gel. in 200 g W. oder 200 g Bienenwachs, 600 g Lanol. anhydr., 390 g Ol. vasel. alb., 200 g W., 17 g Borax, 690 g Na-Thiosulfat in 200 g W., 250 g Wasserglas, 353 g Krystallzucker. Das erste Präparat wird dort verwendet, wo bei einem Salzgeh. von unter 0,5% keine Schwierigkeiten beim Pliieren auftreten, das zweite dort, wo eine zu kurze Seife erwartet wird. Beide Präparate verhindern durch ihren Geh. an Thiosulfat das Ranzigwerden. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 20. 62—64. 25/2. 1934.) HLOCH.

California Ink Co., West Berkeley, Cal., übert. von: **Woodford F. Harrison** und **Augustus H. Batchelder**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Raffinieren von pflanzlichem und tierischem Öl*, insbesondere Lein-, Cocosnuß-, Getreideöl u. dgl. zwecks Verwendung für Lacke u. Anstriche. Das Öl wird im Kreislauf von einem Sammelbehälter durch einen mit großer Heizfläche versehenen Erhitzer gepumpt u. 270° h. in dem Sammelbehälter, der unter Vakuum steht, versprüht. Dies kann in Ggw. eines inerten Gases, z. B. CO₂, erfolgen. Die verdampfenden Fettsäuren werden abgesaugt u. kondensiert, während das Öl polymerisiert u. eine Viscositätszunahme erfährt. (A. P. 1 915 260 vom 22/1. 1930, ausg. 20/6. 1933.) SALZMANN.

Swift & Co., Chicago, Ill., übert. von: **William C. Potter**, Flossmoor, Ill., V. St. A., *Kunstspeisefett*. Margarine wird mit Erdnußbutter zu einer homogenen, sich nicht entmischenden Emulsion verarbeitet. (Can. P. 315 298 vom 9/2. 1931, ausg. 15/9. 1931.) JÜLICHER.

Tridex Corp., übert. von: **Stuart A. Wier**, Dallas, Texas, *Herstellung einer Lösung eines Reinigungsmittels* unter Verwendung von *Seife* evtl. zusammen mit *Kerosin* durch Zusammenbringen mit W.-Dampf u. h. W. in versprühter Form. Dabei findet eine innige Durchmischung der Komponenten statt. Zeichnung. (A. P. 1 910 454 vom 10/12. 1928, ausg. 23/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Merrill A. Youtz**, Green Bay, Wis., V. St. A., *Unentflammbares Reinigungsmittel*. Als solches wird ein Gemisch aus einem *leichten KW-stoff* u. einem nicht brennbaren *halogenierten KW-stoff* von gleicher Flüchtigkeit verwendet. (Can. P. 324 181 vom 13/6. 1931, ausg. 12/7. 1932.) R. HERBST.

Carrier Engineering Co. Ltd., übert. von: **Kenneth James Rennie Robertson**, London, England, *Reinigen von Textilgut*. Dasselbe wird der Einw. von fettlösenden Lösungsmm. in der Dampfphase ausgesetzt u. darauf bei vermindertem Druck von den Lösungsmm. befreit. (Can. P. 322 850 vom 26/8. 1929, ausg. 31/5. 1932.) R. HERBST.

Alexander E. Quinton, Winnipeg, Manitoba, Canada, *Entfernung von Flecken aus Acetatseide*. Das fleckige Gut wird in *Essigsäure* gebadet, dann von überschüssiger Fl. befreit u. schließlich auf das Dampfbrett gelegt. (Can. P. 327 533 vom 28/9. 1931, ausg. 15/11. 1932.) R. HERBST.

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

Franke, Vorteilhafte Schlichten für Kunstseide. (Vgl. C. 1934. I. 1735.) Wss., von wasserl. Seifen freie Emulsionen von Mischungen wasserunl. fettsaurer Salze mehrwertiger Metalle mit fetten Ölen werden empfohlen. Ferner Emulsionen aus Gummiparten oder Harzen, nicht trocknenden Ölen sowie Fetten oder Wachsen einerseits u. Gelatine, Casein, Gummilack oder einem Gemisch davon mit einem l. Borat andererseits, denen ein wasserl. Silicat zugesetzt ist. Beispiele. (Kunstseide 16. 90—91. März 1934.)

SÜVERN.

—, *Appretieren und Imprägnieren von Geweben und Fäden.* Das Appretieren mit Cellulose, die durch Ca(CNS)₂-Lsg. gelatiniert wird, die Herst. weicher, nicht knitternder Gewebe durch ein besonderes Schrumpferf. u. das Imprägnieren mit Celluloseestern ist behandelt. (Z. ges. Textilind. 37. 182. 28/3. 1934.)

SÜVERN.

Otto Pennenkamp, Die Plattierung von Garnen und Textilhalbfabrikaten. Das Überspinnen geringwertigen Fadenmaterials mit besseren Garnsorten ist in verschiedenen Ausführungsformen beschrieben. (Kunstseide 16. 135—37. April 1934. Wuppertal-Barmen.)

SÜVERN.

Dante Ongaro, Beitrag zum Studium der Eigenschaften der flüssigen Seide. Herst. der Seidenlsg.: Die beiden Drüsen spinnreifer Raupen werden sofort in dest. W. getaucht; nach Sammlung einer gewissen Menge Substanz wird das überstehende W. abdekantiert, sofort durch vorzeitiges Herabfließenlassen an der Gefäßwand neues W. zugefügt u. das Waschen 4 mal wiederholt. Unter möglichster Vermeidung mechan. Wrkgg. in ein Jenaer Beckerglas überführen u. nach Zusatz von W. entsprechend der gewünschten Konz. im Autoklaven 15 Min. auf 105° erhitzen. Die erhaltenen Lsgg. sind weiß- bzw. gelb-opalisierend für Rassen mit weißem bzw. gelbem Cocon. Zur Gewinnung von Lsgg. des *Fibroins* allein wird nur der hintere Teil der Drüse behandelt, indem diese im Augenblick des Herausnehmens aus der Larve zerschnitten wird. Die Lsgg. sind gegen mechan. Einww. sehr empfindlich, koagulieren aber auch spontan bei längerem Stehen. Bei Rassen mit gelbem Cocon scheidet sich oft nach einigen Stdn. das Pigment ab, während die überstehende farblose Lsg. noch tagelang fl. bleibt u. dann ein weißes Koagulum liefert; der Pigmentnd. besteht aus teils gelben, teils farblosen Partikeln. Bei der Bagdadrasse sind die Lsgg. gelblich opalisierend, die Koagulate erbsengrün. Die Goldzahl der Lsgg. ist unabhängig von der Rasse u. von der Ggw. von Sericin, nimmt mit der Verdünnung ab u. ist fast dieselbe wie bei Gelatine. 1^o/ig. 5 Tage alte Fibroinlsgg. zeigten im Spaltultramikroskop lebhaftere BROWNSCHE Bewegung. Die durch spontane Gelatinierung oder Abscheidung entstandenen Koagula sind im Polarisationsmikroskop inakt., die durch direkte mechan. Wrkg. erhaltenen akt. $[\alpha]^{24}$ des Fibroins in 1^o/ig. Lsg. = -39,0°. H₂SO₄ mit 1 Teil W. verd. bewirkt Koagulation unter Abscheidung von Fl., k. konz. HCl oder HNO₃ rufen eine bei weiterem Säurezusatz verschwindende Trübung hervor. Sehr verd. Säuren bewirken Fällung. Anscheinend erfolgt bei konz. Säuren schon in der Kälte Denaturierung des Fibroins. NH₃ ist in jeder Konz. ohne Einfluß; bei KOH- u. NaOH-Lsgg. in mittlerer Konz. keine Fällung, bei hoher Konz. geringe Menge eines amorphen Nd.; A.-Zusatz bewirkt Koagulation, Tanninzusatz einen sehr voluminösen Nd. — Die Erhärtung der Seide ist eine wahre Koagulation, auch wenn sie im wesentlichen durch mechan. Wrkgg. hervorgerufen wird. (G. Chim. ind. appl. 15. 506—10. Okt. 1933. R. Stazione bacologica sperimentale di Padova.)

KRÜGER.

T. Nakashima und M. Negishi, Viscositätsveränderungen der Celluloselösung bei den verschiedenen Behandlungen. (Vgl. C. 1934. I. 2215.) Die Geschwindigkeitsabnahme wird noch allgemeiner durch die Gleichung: $d\eta/dt = k(\eta - \eta_{\infty})^n$ oder $(\eta - \eta_{\infty}) \cdot (t + t')^m = k'$, für konz. Lsgg. $\eta t^m = k'$ darstellen. Prüfung der Gleichung beim Bäumen, bei der Alterung der Alkalicellulose u. beim Bleichen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 621 B—23 B. Nov. 1933 [nach dtsh. Ausz. ref.])

KRÜGER.

—, *Xanthogenierung und Mischen.* Ein App. der BAKER PERKINS LTD., Peterborough, in dem Xanthogenieren u. Lösen erfolgt, ist beschrieben. (Silk and Rayon 8. 160—65. April 1934.)

SÜVERN.

C. L. Moore, Entschwefelung. Kontrollmethoden. (Vgl. C. 1934. I. 635.) Die beim Entschwefeln von aus Viscose hergestellter Kunstseide u. von Transparentpapier mit Na₂S u. mit Na₂SO₃ verlaufenden Rkk. u. die auszuführenden Bestst. sind besprochen. (Silk and Rayon 8. 110—14. 124. März 1934.)

SÜVERN.

Wilhelm Mang, *Die Abgase einer Viscosekunstseidenfabrik, ihre Unschädlichmachung und Wiederverwertung*. Ein App. zur Analyse der Abgase ist beschrieben u. abgebildet. Zum Unschädlichmachen der Abgase leitet man sie von unten nach oben durch Rieseltürme, die mit verd. Abfallauge aus der Fabrikation beschickt werden. Die dabei verlaufenden Rkk. sind besprochen, sie u. die Wasserverdampfung sind von den meteorolog. u. Witterungsverhältnissen abhängig. Alle Lauge darf nicht verbraucht werden. Die Analyse der Abgaseturmlauge ist beschrieben. (Kunstseide 16. 118—20. April 1934.) SÜVERN.

Kotaro Tanemura und Minazo Yoshida, *Absorption von Eisenverbindungen an Cellulosefasern und ihre Verhütung*. Acetatseide adsorbiert aus Lsgg. von verschiedenem pH keine Eisenverb. 6 Proben von *Viscoseide*, die alle negativen Gallussäuretest gaben, wurden in FeSO₄-Lsg. (0,01% als Fe₂O₃ berechnet) von pH = 5,3 getaucht. Der Grad der Eisenadsorption war verschieden, u. zwar proportional dem Ca-Geh. der Fasern. — Die Gefahr, daß *Cellulosefasern* aus Fe-haltigen Lsgg. Fe-Verb. adsorbieren, wächst in dem Maße, wie an der Faser chem. oder physikal. Veränderungen stattfinden, z. B. Oxydation, Quellung oder Adsorption alkal. Substanzen, sowie von Ca- u. Mg-Verb. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 43 B—44 B. Jan. 1934 [nach engl. Ausz. ref.]) DZIENGL.

Kotaro Tanemura und Kotaro Nishimura, *Feststellung von Eisen auf der Faser*. (Vgl. vorst. Ref.) Die *Faser* wird 10 Min. in ca. 0,3%ig. Gallussäurelsg. getaucht u. mit W. gewaschen. Violette oder blauschwarze Farbe auf der Faser zeigt Fe-Geh. an. Oder man taucht in schwach angesäuerte ca. 0,5%ig. Ferrocyanidlsg.; Blaufärbung zeigt Fe-Geh. an. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 43 B. Jan. 1934 [nach engl. Ausz. ref.]) DZIENGL.

Moritz Freiberger, Deutschland, *Textilveredelung*. Zur Verbesserung der Wrkg. alkal. Behandlungsflochten oder Veredelungsmittel, wie *Bäuch-*, *Mercerisier-*, *Färbeflochten*, *Küpen*, *Druckpasten*, werden denselben *Eiweißstoffe* oder *Eiweißabbauprodd.* zugesetzt. Vgl. auch E. P. 398 958; C. 1934. I. 153 sowie A. P. 1 927 363; C. 1934. I. 480. (F. P. 759 182 vom 26/10. 1932, ausg. 30/1. 1934.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hilfsmittel für die Textil-, Leder-, Papier-, Lack-, pharmazeutische und kosmetische Industrie*. Als solche sind *Äther aus höhermolekularen einwertigen aliphat. Alkoholen mit wenigstens 8 C-Atomen im Molekül u. Di- oder Triäthylenglykolen* verwendbar. Gegebenenfalls können sie in Verbindung beispielsweise mit anderen üblichen Textilhilfsmitteln bzw. Dispergiermitteln, wie Seifen, Türkischrotölen, Leim, Gelatine, organ. Lösungsm., zur Anwendung gelangen. Sie eignen sich als *Weichmachungsmittel für Textilien*, zum *Schmelzen von Wolle*, *Appretieren* von Geweben, als *Durchdringungsmittel* in Wasch-, Bäuch- u. Färbeflochten, zur *Herst. von Öl- u. Fettdispersionen* sowie Präparaten für die *Schädlingsbekämpfung*. Z. B. wird ein öliges wasserl. Präparat durch Vermischen von 1 Teil des Na-Salzes des *Schwefelsäureesters der Oxytalarinsäure* mit 1 Teil eines Äthers, erhältlich durch Erhitzen von 1 Mol *Dodecylalkohol* u. 2—3 Mol *Äthylenoxyd* in Ggw. einer geringen Menge Ätzkali auf 160°, erhalten, das sich gut als *Netz- u. Detachiermittel*, zum *Waschen von Wolle*, zum *Avivieren* u. als *Dispergiermittel* eignet. Ebenso wie *Dodecyläthylenglykol- oder Dodecyltriäthylenglykoläther* können beispielsweise auch *Oleyl- oder Octadecyläthylenglykoläther* oder *triäthylenglykoläther* für obige Zwecke verwendet werden. (E. P. 404 931 vom 9/6. 1932, ausg. 22/2. 1934.) R. HERBST.

N. T. Artificial Wool Co. Ltd., London (Erfinder: J. Viollet), *Behandeln von Jutefasern*. Die Fasern werden 2 bis höchstens 5 Tage bei einer Temp. von 30—33° mit einer bakterienhaltigen Fl. behandelt. Letztere erhält man durch Gären von Flachs u./oder Hanf mit oder ohne Zusatz von Nährsalzen, wie K-Phosphat. Anschließend folgt Trocknen bis auf einen W.-Geh. von ca. 30%. Hiernach passieren die Fasern eine Brech- u. Krempelanlage, gelangen in Mercerisierungs- u. Bleichbäder u. werden endlich durch gegebenenfalls emulgierte Öle geschmeidig gemacht. Zum Schluß wird nochmals getrocknet. Das Endprod. ist weiß, biegsam u. geschmeidig u. hat das Aussehen von Wolle. (Schwed. P. 74 186 vom 5/10. 1929, ausg. 3/5. 1932. F. Prior. 8/10. 1928.) DREWS.

Püschel & Co., Deutschland, *Reinigung von Wolle u. anderen tier. Fasern von anhaftenden Schmutzstoffen u. Fetten*, gek. durch eine mechan. Behandlung der Faserstoffe (quetschen, klopfen, kardieren, absieben u. dgl.) bei Temp. unter 0°. (F. P. 757 650 vom 27/6. 1933, ausg. 29/12. 1933. D. Prior. 14/9. 1932.) SALZMANN.

Deutsche Kunstseiden-Studienges. m. b. H., Deutschland, *Veredelung von Wolle*. Dieselbe wird zwecks Verbesserung des Aussehens, der Elastizität, des Griffes usw. mit Carbonsäuren bzw. deren Deriv. mit höchstens 8 C-Atomen im Molekül behandelnd. Beispielsweise eignen sich zur Ausführung des Verf. *Ameisen-, Essig-, Trichloressig-, Benzoe-, Salicylsäure, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid*. Diese Mittel werden in wasserfreien Lsgg. in indifferenten Lösungsm., wie Bzl., Bzn. u. CCl₄, angewendet, u. zwar gewöhnlich in Konz. von ca. 0,2—40% bei Temp. von 20—40° unter Beobachtung einer Einwirkungszeit von ca. 1—6 Stdn. Auch können diese Mittel im Dampfzustand, verd. mit Luft oder den Lösungsmitteldämpfen, auf die Wolle zur Einw. gebracht werden. Z. B. wird Wollgut eine Stunde lang in eine 0,8%/ig. Lsg. von Ameisensäure in Bzn. vom Kp. 110° bei 40—42° getaucht. Die Wolle ist danach glänzender u. weicher. Die gemäß dem Verf. erzielten Effekte schwanken mit der Vorbehandlung der Wolle, u. zwar treten die Veredelungseffekte um so mehr hervor, je schneller die Behandlung auf vorgängige Veredelungsbehandlungen, wie Waschen oder Färben, folgt. (F. P. 760 265 vom 2/9. 1933, ausg. 20/2. 1934.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Theodor Hermann**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Robert Seydel**, Köln-Delbrück, und **Walther Retter**, Köln-Deutz), *Schützen von Wolle, Pelzwerk u. dgl. gegen die Angriffe von Textilschädlingen*. Verwendung von halogensubstituierten Alkoxy- bzw. Aralkoxydi- oder -triarylmethanverb. bzw. ihrer Sulfosäuren oder sonstigen Substitutionsprodd. zum Schützen von Wolle, Pelzwerk u. dgl. gegen die Angriffe von Textilschädlingen. — Z. B. werden die Na-Salze der 2,2'-Dimethoxy-, 2,2'-Diäthoxy-, 2,2'-Di-(n- oder iso)-Propyloxy-, 2,2'-Diisobutoxy-, 2,2'-Diisoamyloxy-, 2,2'-Diallyloxy-, 2,2'-Dicyclohexyloxy-3,5,3',5'-tetrachlortriphenylmethan-2''-sulfosäure, 2,3'-Di-n-butoxy-3,3'-dimethyl-5,5,3''-trichlortriphenylmethan-6''-sulfosäure oder 2,3'-Di-n-butoxy-3,5,2',4',6'-pentachlortriphenylmethan-4''-sulfosäure oder Verb. wie 2,2'-Di-n-butoxy-3,5,3',5',4''-pentachlortriphenylmethan oder 2,2'-Di-n-butoxy-3,5,3',5',2',4',5''-heptachlortriphenylmethan in Lsg. durch Eintauchen oder Aufspritzen auf die zu schützende Ware in Mengen von 2—3% aufgebracht. (D. R. P. 595 106 Kl. 451 vom 23/7. 1932, ausg. 5/4. 1934.) GRÄGER.

I. R. Geigy S. A., Schweiz, *Herstellung von Mottenschutzmitteln*. Eine Isatin-sulfonsäure, wie *Isatin-5-sulfonsäure* wird mit Phenolen oder deren Homologen, welche im Kern mit einer Alkylgruppe mit 3 oder mehr C-Atomen u./oder mono- oder dihalogeniert sind, z. B. mit Thymol, Amylphenol, Amylkresol, 6-Chlor-m-kresol, p-Chlor- oder 2,4-Dichlorphenol, kondensiert. Die Kondensation erfolgt z. B. durch 6—24-std. Erhitzen auf 50—60°. Zum Schutz gegen Motten werden Stoffe aus tier. Faser mit den Kondensationsprodd. im sauren Bade imprägniert. (F. P. 759 662 vom 12/8. 1933, ausg. 7/2. 1934.) GRÄGER.

Agasote Millboard Co., Ewing Township, übert. von: **Hubert L. Becher**, Trenton, N. J., V. St. A., *Herstellung von Stoffbrei für wasserdichte Pappe*. 100 Teile Faserstoff in Breiform werden mit 1—4 Teilen *Paraffin* u. 0,25—1 Teil *Montanwachs*, das wesentliche Mengen montansauer Salze enthält, verrührt u. zu Pappe verpreßt. Vgl. F. P. 684 048; C. 1930. II. 2214. (Can. P. 316 486 vom 19/1. 1931, ausg. 27/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Henri Auguste Théodore Calmels, Frankreich, *Herstellung von wasserdichtem Karton* für Verpackungszwecke, insbesondere zum Verpacken von Kuchen, Kakao, Zucker, Salz o. dgl., aus gewöhnlichem Kartonstoff durch Imprägnieren mit Asphalt oder Erdölpech u. durch Überziehen mit weißem, bedrucktem oder gefärbtem Papier. (F. P. 756 649 vom 7/6. 1933, ausg. 13/12. 1933.) M. F. MÜLLER.

V. Antoine, Lambermont, Belgien, *Mit Kautschuk imprägnierte Papiere oder Kartone*. Die Imprägnierung erfolgt durch Aufbringen von Kautschuk in Latexform zwischen zwei oder mehrere Papier- oder Kartonschichten, deren Oberfläche gegebenenfalls aufgeraut ist. Man trägt den Kautschuk auf die entgegengesetzten Seiten der Papiere, die später zusammengeklebt werden sollen, auf u. führt die Papiere durch Pressen, welche sowohl das Durchdringen der Papiere mit der Kautschukmilch als auch das Zusammenhaften der Einzelschichten bewirken. (Belg. P. 378 846 vom 1/10. 1930, Auszug veröff. 24/4. 1931.) HLOCH.

Anaconda Sales Co., New York, N. Y., übert. von: **William M. Shakespeare**, South Orange, N. J., V. St. A., *Dachpappe*. Eine verhältnismäßig dünne Faserstoffbahn wird zunächst mit einem dünnen Asphaltnstrich u. nach dem Trocknen mit

einem dünnen Metallüberzug versehen. (Can. P. 309 214 vom 4/12. 1929, ausg. 10/3. 1931.) SEIZ.

John Brown Hamilton, North Vancouver, British-Columbia, Canada, *Dachpappe*, bestehend aus einer oder mehreren Lagen faserigen Materials, auf die eine weinmaschige Gewebeschicht unter Zuhilfenahme einer Bitumenemulsion befestigt ist. (Can. P. 309 604 vom 16/12. 1929, ausg. 24/3. 1931.) SCHREIBER.

William Laird Ketchen, Port Alice, British Columbia, Canada, *Entfernung von Lignin aus Zellstoff* nach dem Kochen. Der mit W. angerührte Stoff wird in einem zylindr. Gefäß über kaskadenförmig versetzte Platten herablaufen gelassen, wobei die M. mit Cl₂-Gas behandelt wird. Zeichnung. (Can. P. 317 366 vom 23/9. 1930, ausg. 24/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

Ligno-Cellulose Corp., übert. von: **Robert B. Wolf**, New York, N. Y., V. St. A., *Wiedergewinnung der Säure beim Sulfitzellstoffkochen* durch Einleiten der entweichenden Gase u. Dämpfe in eine Absorptionsfl., die auf bestimmte Temp. abgekühlt wird. Zeichnung. (Can. P. 312 614 vom 14/7. 1930, ausg. 23/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., übert. von: **Emil Scheller**, Lorschach i. Taunus, *Veredlung von Cellulose* durch Behandlung derselben zunächst mit Alkali bei erhöhter Temp. unter Ausschluß von Luft-sauerstoff, dann mit Cl₂ u. anschließend mit akt. O₂, worauf das Material mit Säure behandelt wird. Vgl. D. R. P. 573 739; C. 1933. II. 2771. (Can. P. 311 281 vom 15/10. 1930, ausg. 12/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von künstlichen Fäden* aus Cellulose oder Cellulosederivv. vom Aussehen derjenigen aus natürlichen Stapelfasern. Kunstseide, die mit regelmäßig alle 3 oder 8 cm wiederkehrenden Titerschwankungen hergestellt worden ist, wird in Form von Bündeln zwischen zwei Walzenpaaren, von denen das eine eine erhöhte Umlaufgeschwindigkeit besitzt, soweit gedehnt, daß die Seide an den Stellen geringeren Titers platzt u. anschließend, gegebenenfalls gemeinsam mit Naturfasern, gezwirnt. (F. P. 757 025 vom 15/6. 1933, ausg. 19/12. 1933. E. Prior. 4/7. 1932.) SALZMANN.

Henry Dreyfus, London, England, *Herstellung von Kunstseide aus Cellulosederivaten* von erhöhter Dehnung u. Festigkeit. Die zu einem Bündel zusammengefaßten Fäden werden im Anschluß an die Herst. oder unabhängig davon fortlaufend im spannungslosen Zustand durch ein schrumpfend wirkendes Bad geführt u. anschließend, gegebenenfalls nach erneuter Quellung, gestreckt. Als Behandlungsfl., in denen beide Operationen hintereinander durchgeführt werden können, kommen aliphate. Säuren, Alkohole, Aceton, Äther u. Ester der Olefinglykole, ferner insbesondere Dioxan u. nichtlösende Chlor-KW-stoffe, letztere im Gemisch mit Verdünnungsmitteln (W., Bzl., PAe. u. dgl.) in Betracht. Die bis um 30% geschrumpfte Seide wird bis zu 200% gestreckt. (E. P. 403 106 vom 14/6. 1932, ausg. 11/1. 1934. F. P. 755 622 vom 15/5. 1933, ausg. 28/11. 1933. E. Prior. 14/6. 1932.) SALZMANN.

Henry Dreyfus, London, England, *Behandlung von Kunstseide* aus Cellulosederivv. Die Fäden werden bündelweise jedoch ohne sich zu berühren, in ein in gleicher Richtung strömendes Nachbehandlungs- oder Fällbad (Badlänge etwa 30 m) geführt, das Lösungs-, Quell- oder Weichmachungsmittel enthält, z. B. wss. Lsgg. von Rhodaniden, organ. Säuren, Aceton, Ester u. Äther der Olefinglykole, Dioxan, Acetin, Phenol, HCOH, CH₂Cl₂ u. dgl. Nach 24—27 m wird der größere Teil des Quellmittels abgeführt u. zugleich der restlichen Badstrecke ein Verdünnungsmittel (W. od. dgl. mit Zusätzen von Salzen oder Zucker) zugeführt. Die Seide wird kurz vor Verlassen des Bades über eine Streckwalze geleitet. (E. P. 401 679 vom 11/5. 1932, ausg. 14/12. 1933.) SALZMANN.

American Glanzstoff Corp., New York, N. Y., übert. von: **Martin Wadewitz**, **Richard Elssner** und **Harold L. Johnson**, Elizabethton, Tenn., V. St. A., *Herstellung von matter Kunstseide* aus Viscose oder Kupferoxydammoniakcelluloselg. Die Spinnlsg. erhält einen Zusatz von 2,5—10% *Diphenyl*, gegebenenfalls im Gemisch mit pine oil oder von einer Auflösung von 1,7% *Diphenyl* u. 7% *Naphthalin* in Bzl. o. dgl. (A. PP. 1 922 903 vom 30/9. 1932, ausg. 15/8. 1933 u. 1 922 910 vom 1/4. 1933, ausg. 15/8. 1933.) SALZMANN.

Carbide and Carbon Chemicals Corp. und **Eastman Kodak Co.**, V. St. A., *Feuchtigkeitsbeständige Celluloseesterfilme* erhält man durch Überziehen der Gebilde mit einem Lack, der außer einem Gemisch von Polyvinylchlorid u. -acetat gel. in einer Mischung von β -Butoxyäthylalkohol u. Butylacetat od. dgl. 2—10% eines Waxes

(Paraffin, Chlornaphthalin, Carnaubawachs u. dgl.), 5—20% eines Kunst- oder Naturharzes, wie man es durch Einblasen von Luft in dessen Lsg. erhält u. bis zu 25% eines Weichmachungsmittels, insbesondere Di- β -butoxyäthylphthalat oder das Phthalat des Di-(diäthylenglykolmonobutyl)-äthers enthält. Durch Zufügung von Anthracen oder Phenanthren wird der Glanz des Lackes erhöht. Die Verfahrensprodd. werden als Verpackungsmaterial verwendet; sie lassen sich ohne weiteres, gegebenenfalls nach einer Vorquellung in der Wärme u. unter leichtem Druck verkleben. (F. P. 755 175 vom 29/4. 1933, ausg. 21/11. 1933. A. Prior. 24/5. 1932.) SALZMANN.

Celluloids Ltd., Canada, *Auspressen von erhabenen Körpern aus Celluloid*, insbesondere von Warnungsschildern für Kraftwagen u. dgl. Das Celluloid wird in einem Ricinusölbad bei 38—120° zum Erweichen gebracht, in k. Matrizen ausgepreßt bzw. geformt u. nach dem Erkalten in der gewünschten Farbe angestrichen. (F. P. 755 907 vom 23/5. 1933, ausg. 1/12. 1933. Can. Prior. 25/5. 1932.) SALZMANN.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

L. Stouff, *Neues industrielles Verbrennungsverfahren*. Nach theoret. Betrachtungen über den Verbrennungsvorgang bei festen Brennstoffen wird der STOUFF-Ofen ausführlich geschildert. (Rech. et Invent. 15. 121—28. April 1934.) SCHUSTER.

E. Praetorius, *Die wirtschaftliche Verfeuerung ungewaschener und aschenreicher Steinkohlen*. Krit. Besprechung der heutigen Kohlenstaub- u. Rostfeuerungen, die bei gutem Wirkungsgrad minderwertige Brennstoffe zu verarbeiten ermöglichen. (Brennstoff- u. Wärmewirtsch. 16. 17—23. 42—45. März 1934.) SCHUSTER.

Oskar Goergen, *Saarkoks*. Nach einem Überblick über die geschichtliche Entw. des Saarkohlenbergbaues u. die Verkokbarkeit der Saarkohle werden die Ergebnisse bei der Verschmelzung besprochen; der Halbkoks dient als Magerungsmittel für die Saarfettkohle. (Brennstoff-Chem. 15. 144—45. 15/4. 1934. Aachen.) SCHUSTER.

H. Dean, *Das „Still“-Verfahren*. Beschreibung der Innenabsaugung. (Fuel Sci. Pract. 13. 112—15. April 1934. Holophane House.) SCHUSTER.

H. J. Reynolds, *Abscheidung von Rohbenzol aus Vertikalretortengas*. Beschreibung der Anlage zu Wolverhampton, Betriebsergebnisse. (Gas Wld. 100. 278—81. 17/3. 1934. Wolverhampton.) SCHUSTER.

H. Hollings und S. Hay, *Abscheidung von Benzol mittels aktiver Kohle*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2376 ref. Arbeit. (Gas J. 205 (86). 741—46. 21/3. 1934.) SCHUSTER.

W. J. Sweeney und A. Voorhies jr., *Destruktive Hydrierung von Kohlenwasserstoffen*. Die katalyt. Hydrierung von KW-stoffen wird thermodynam. behandelt für die einfache Hydrierung u. für die Hydrierung unter Aufspaltung zu kleineren Molekülen. Unter Vergleich mit dem Crackprozeß werden dann Folgerungen für die techn. Hydrierung von KW-stoffölen gezogen. (Ind. Engng. Chem. 26. 195—98. Febr. 1934. Baton Rouge, La., Standard Oil Comp. of Louisiana.) J. SCHMIDT.

Bruce H. Sage, William N. Lacey und Jan G. Schaafsma, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen. II. Methan-Propanssystem*. (I. vgl. C. 1934. I. 1589.) In der l. c. angegebenen Apparatur wurden die Phasengleichgewichte für CH₄—C₃H₈ bei 20, 40, 55, 70 u. 90° für 0—200 at bestimmt. (Ind. Engng. Chem. 26. 214—17. Febr. 1934. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) J. SCHMIDT.

F. O. Rice, *Thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen und Motorklopfen*. Die therm. Spaltung der KW-stoffe im Motor vor der Verbrennung ist wichtig, da durch sie die Anzahl der Moleküle in der Vol.-Einheit erhöht wird u. hierdurch wiederum die Verbrennungsgeschwindigkeit erhöht wird. Auf Grund früher angegebener Berechnungsweise sind für große Anzahl von Paraffin-KW-stoffen die Anzahl Mole, die bei der therm. Zers. auftreten, berechnet, diese Molzahlen laufen mit der Klopfestigkeit (Anilinzahl) konform. Die Wrkg. eines Antiklopfmittels wird darin gesehen, daß es selber freie Radikale bildet, die die therm. Spaltung der KW-stoffe frühzeitig auslösen u. somit die Klopfwrkg. verhindern. Es werden die Möglichkeiten der experimentellen Überprüfung dieser Theorie erörtert. (Ind. Engng. Chem. 26. 259—62. März 1934. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) J. SCHMIDT.

John W. Poole und J. M. Wadsworth, *Lösungsmittelextraktion und ihre Anwendung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 642 ref. Arbeit. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. 412—19. Nov. 1933.) K. O. MÜLLER.

A. W. Rick, *Die Bedeutung des Emulgators in den Bitumenemulsionen*. Man hat sich vorzustellen, daß der Emulgator, nach dem Verflüchtigen des W., in dem Bitumen in faserigen, verfilzten Gebilden verteilt ist. Er macht, als selbst kolloidal gel. Stoff, die ganzen Veränderungen einer schwindenden Gallerte mit. Emulgatoren vermögen durch ihre Konsistenz die elast. u. therm. Eigg. des Bitumens zu beeinflussen. Diese Beeinflussung kann einerseits in der Richtung vor sich gehen, daß die Verharzungsgeschwindigkeit beschleunigt wird u. sonstige Alterungseigg. verändert werden. Andererseits kann auch eine Aussaugung u. Auspressung der schweren Öle in dem Bitumen u. damit dessen Ausmagerung eintreten. Die prakt. Bewährung widerspricht der Auffassung, daß die Bitumenmasse infolge des Emulgatorengel. nicht im gleichen Maße wasserfest u. damit wasserdicht würde. Die Fäden des Emulgatorengerüsts sind sehr eng u. von Bitumen eng umschlossen, u. es ist ausgeschlossen, daß sie als Transportkanäle für eindringendes W. dienen können. Emulgatoren sind nicht nur als Hilfsmittel zur Verteilung des Bitumens zu betrachten, sondern gerade die Stoffe, die die ausschlaggebende Veredlung des Bitumens bedingen können. (Teer u. Bitumen 32. 113 bis 115. 1/4. 1934. Neckargemünd.) CONSOLATI.

Da Fano, *Gelatinierte Teere und Bitumina*. Vf. wendet das Verf., aus tropfbar fl. Mineralölen durch Zusatz von 1—2% Na-Stearat gelatinöse Massen zu erhalten, auf Erdöl- u. Teerpech an. Um die Seife im Bitumen leichter l. zu machen, wendet er geringe Mengen organ. Lösungsm. an. Er erhielt so Bitumina, welche bei der gleichen Temp. eine viel niedrigere Penetration besitzen als die unbehandelten Ausgangsstoffe. Auch das Fließvermögen ist wesentlich herabgesetzt. Den Chemismus erklärt Vf. so, daß Seifenteilchen, die von dem im Bitumen enthaltenen Öl gel. sind, wieder Bitumen-Ölteilchen einschließen, in welchen der freie C des Bitumens suspendiert ist. Vf. gelang es, den Tropfpunkt eines Bitumens bis auf 180° zu erhöhen, ohne daß die Konsistenz, die Härte u. die übrigen Eigg. desselben verändert worden waren. (Asfalti, Bitumi, Catrami 6. 40—43. Febr. 1934.) CONSOLATI.

A. Gawith, *Konsistenzmessung von bituminösen Materialien*. Beschreibung des Viscosimeters nach UBBELOHDE (C. 1933. II. 415). (Commonwealth Engr. 21. 137—40. 1/12. 1933.) CONSOLATI.

R. W. Strehlenert und **S. L. A. Odén**, Nol, Schweden, *Herstellung eines pulverförmigen amorphen Brennstoffs aus Torf*. Nach einem teilweisen, z. B. durch Pressen o. dgl. ausgeführten Trocknungsprozeß wird in geeigneten App. die Trocknung vollständig zu Ende geführt. Hierauf wird in geschlossenem Raum kurze Zeit auf ca. 200° erhitzt, wodurch ein Teil des H₂ u. der OH-Gruppen im Torf in W. übergehen. Durch die Einw. der gleichzeitig frei werdenden organ. Säuren werden die Zellwände vollständig gesprengt. (Schwed. P. 74 494 vom 21/2. 1929, ausg. 14/6. 1932.) DREWS.

Alois Julius Hanke, Frankreich, *Trocknung von Braunkohle und Gewinnung von Montanwachs*. Das Verf. gemäß F. P. 736723; C. 1933. I. 2490 soll so durchgeführt werden, daß die Dämpfe von Petroleumdestst. bei Temp. von etwa 100—130° durch die erhitzte Braunkohle hindurchgeleitet werden. Dadurch wird das W. mit den KW-stoffdämpfen angetrieben; eine Dest. der Kohlebestandteile soll aber noch nicht erfolgen. Das der Kohle anhaftende Lösungsm. wird dann mit dem darin gel. Montanwachs von der Kohle getrennt. Man kann dem Lösungsm. 5—10% Bitumen oder Montanwachs hinzusetzen. Man kann auch so arbeiten, daß man die Kohle mit Bzn. unter Rückflußkühlung u. unter Kreislauf des Lösungsm. extrahiert, worauf das Montanwachs von dem Lösungsm. getrennt wird. (F. P. 755 452 vom 25/8. 1932, ausg. 25/11. 1933.) DERSIN.

Seedorff Barfred George, Frankreich, *Erhitzung von Staubkohle*. Die Kohle wird in Wagen aus feuerfestem Material eingefüllt u. in einem Tunnelofen erhitzt, in dessen Wandungen Heizkammern angeordnet sind, in denen Gas oder Öl unter Zutritt von Luft verbrannt wird. Die h. Verbrennungsgase treten in den Ofenraum u. mischen sich hier mit dem bei der Schwelung der Kohle entstehenden Gas, das hier gleichfalls verbrennt wird. Zur Regelung der Temp. kann Rauchgas aus dem Schornstein oder ein anderes inertes Gas in den Ofentunnel eingeleitet werden, wodurch eine Überhitzung der Kohle verhindert wird. Die Erhitzung soll so geführt werden, daß die Staubkohle zum Zwecke der Brikettierung agglomeriert wird. (F. P. 755 521 vom 12/5. 1933, ausg. 25/11. 1933.) DERSIN.

Trent Process Corp., übert. von: **Walter E. Trent**, New York, N. Y., V. St. A., *Kohlenstaubfeuerung*. Man erhitzt staubförmige Kohle auf eine Temp., bei der die Gas-

entw. beginnt, aber eine eigentliche Verkokung noch nicht bewirkt wird, d. h. etwa auf 200°, u. bläst sie bei dieser Temp. in die Kesselfeuerung. (Can. P. 311 135 vom 11/10. 1928, ausg. 5/5. 1931.) DERSIN.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart P. Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Verkokung von Kohle*. Man leitet die von einer Koksofenbatterie kommenden Gase in ein Sammelrohr, trennt hier den hochsd. Teer aus dem Gas ab u. kühlt die gereinigten Gase zur Abscheidung von Pech u. anschließend zur Abscheidung reiner Teeröle, worauf das Pech u. der hochsd. Teer gemischt werden, um als Heizöl zu dienen. (Can. P. 313 017 vom 25/8. 1930, ausg. 7/7. 1931.) DERSIN.

Continental Hydrogenation Ltd., London, *Verkokung von Kohle*. Man verkocht Kohle, Schiefer u. dgl. auf einem laufenden Band in einem Tunnelofen oder in einem senkrechten Ofen, so daß die Gase u. Dest.-Prodd. einen besonderen Raum durchströmen, in dem ein elektr. Lichtbogen brennt. Dadurch soll der H_2 aktiviert u. eine Hydrierung ungesätt. Bestandteile bewirkt werden. Durch die Spaltung der Teerdämpfe wird eine hohe Ausbeute an Leichtölen erzielt. (Ind. P. 19 098 vom 1/8. 1932, ausg. 3/12. 1932.) DERSIN.

Jacques Weiss, Paris, *Verkokung von Kohle*. Kohle wird zerkleinert, brikettiert u. in beheizten Koksofenkammern zur besseren Wärmeübertragung in einem Strom h. Spülgase verkocht, wobei der Gasstrom so geführt wird, daß die heißesten Gase die am weitesten in der Garung vorgeschrittenen Kammern durchströmen. (Can. P. 314 995 vom 30/3. 1929, ausg. 8/9. 1931.) DERSIN.

Carl Still, Recklinghausen, Deutschland, *Verkokung von Kohle*. Die Kohle wird in Horizontalkammern verkocht. In die Charge werden senkrechte Rohre eingesetzt, so daß Hohlkanäle gebildet werden, in die mit einer Sammelleitung verbundene Saugröhren eingeführt werden, um den Austritt der Gase u. Dämpfe bei der Verkokung zu erleichtern. (A. P. 1 937 853 vom 4/8. 1931, ausg. 5/12. 1933. Oe. Prior. 11/8. 1930.) DERSIN.

Franz Herzberg, Leisnig, Deutschland, *Vergasung von Kohle in einer von außen beheizten Vergasungskammer*. Man bläst feinverteilte Kohle u. überhitzten Dampf im Gegenstrom dazu in eine Kammer. Dadurch wird der Brennstoff während der Vergasung in Suspension gehalten. Aus dem Teil der Kammer, der der Einführungsstelle der Kohle am nächsten liegt, wird Starkgas u. aus dem der Dampfeinführungsstelle der Kammer nahe liegenden Teil wird Wassergas abgezogen. Letzteres dient zur äußeren Beheizung der Vergasungskammer. (A. P. 1 939 498 vom 16/12. 1930, ausg. 12/12. 1933. D. Prior. 19/2. 1926.) DERSIN.

Koppers Co. of Delaware, übert. von: **Caleb Davies jr.**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gasreinigung*. Das entteerte *Koksofengas* wird zunächst in einem Wäscher von HCN durch Waschen mit einer wss. Aufschwemmung von S befreit. Dadurch bildet sich eine *Ammoniumrhodanatslg.* Das Gas wird darauf mit einer $FeSO_4$ -Lsg. gewaschen, die NH_3 u. H_2S absorbiert, wobei sich $(NH_4)_2SO_4$ u. FeS bilden. Letzteres wird abfiltriert u. darauf mit H_2SO_4 in $FeSO_4$ u. H_2S übergeführt. Der H_2S wird darauf zu freiem S oxydiert u. letzterer wieder zum Auswaschen der HCN verwendet. (A. P. 1 942 050 vom 7/5. 1931, ausg. 2/1. 1934.) DERSIN.

Koppers Co. of Delaware, übert. von: **Frederick M. Sperr jr.**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gasreinigung*. Zur Entfernung von *Naphthalin* aus Leuchtgas trocknet man das in üblicher Weise von H_2S u. dgl. befreite Gas durch Einsprühen einer kalten hygroskop. Fl., z. B. einer Lsg. von $CaCl_2$ oder *Natriumrhodanid*, so daß der Taupunkt des im Gas enthaltenen W.-Dampfes bis um mindestens 5° unter die Temp. der Rohre herabgesetzt wird. Anschließend wird das Gas mit Washöl, z. B. einem Kerosin- oder Gasöldestillat, gewaschen. (A. P. 1 942 072 vom 3/9. 1928, ausg. 2/1. 1934.) DERS.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr, *Reinigung von in üblicher Weise gereinigten und gekühlten Kohlendestillationsgasen von Naphthalin*, insbesondere von den schwer zu beseitigenden Naphthalinnebeln bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck durch Behandeln mit Lösungsm. für Naphthalin (Ölen) nach Pat. 584048, dad. gek., daß die Endtemp. der Kühlstufe bei Verwendung höher oder hochsd. Washöle für Naphthalin, wie z. B. scharf abgetriebenes Benzolwashöl u. Anthracenöl, 30° oder mehr betragen. — Dadurch sollen Washölverluste vermieden werden. (D. R. P. 594 115 Kl. 26d vom 22/4. 1928, ausg. 12/3. 1934. Zus. zu D. R. P. 584 048; C. 1933. II. 3370.) DERSIN.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr, *Reinigen von Kohlendestillationsgasen von Naphthalin*. Verf. zur Reinigung von in üblicher Weise gereinigten u. ge-

kühlten Kohlendestillationsgasen von *Naphthalin*, insbesondere von den schwer zu beseitigenden Naphthalinnebeln, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck durch Behandeln mit Lösungsm. für Naphthalin (Ölen) nach Pat. 584048, 1. dad. gek., daß Mischungen von niedriger (etwa von 160—220°) u. höher- bzw. hochsd. (insbesondere > 250°) Ölen benutzt werden u. daß in diesen der höher- bzw. hochsd. Anteil überwiegt. — 2. daß der Kühlstufe eine weitere Kühlstufe angeschlossen wird. — Man verwendet z. B. Gemische von scharf abgetriebenem Benzolwäschöl, Anthracenöl u. dgl. mit Solventnaphtha 2, Naphthalinölvorlauf, abgetropftem Rückstandsöl der Rohdestillation von Leichtöl u. dgl. Man kann die mit etwa 25—45° die Naphthalinreinigung verlassenden Gase noch einer weiteren Tiefkühlung, z. B. mit kaltem W. von 5°, unterwerfen, um die im Gas befindlichen Reste von Öldämpfen niederzuschlagen u. eine weitgehende Trocknung des Gases zu erzielen. (D. R. P. 594 796 Kl. 26d vom 10/5. 1928, ausg. 22/3. 1934. Zus. zu D. R. P. 584 048; G. 1933. II. 3370.) DERSIN.

A. R. Lindblad, Stockholm, *Gewinnung von Hydrierungsprodukten aus Holz, aus durch Zersetzung, Destillation oder chemische Behandlung von Holz o. dgl. erhaltenen Produkten* durch reduzierende Behandlung des Ausgangsmaterials bei erhöhter Temp. u. bei erhöhtem Druck, dad. gek., daß die entstandenen Hydrierungsprodd. bzw. ein Teil derselben aus dem Rk.-Raum in Gas- oder Dampfform bei einer Temp. fortgeführt werden, die niedriger als die höchste Temp. des Rk.-Raumes ist. — Die Einführung der Ausgangsstoffe sowie die Entfernung der Hydrierungsprodd. aus dem Rk.-Raum erfolgt kontinuierlich. Die nicht kondensierten Gase werden wieder in den Rk.-Raum zurückgeführt. Als reduzierende Gase verwendet man H₂ oder CO bzw. diese enthaltende Gasgemische. Gegebenenfalls arbeitet man in Ggw. von Katalysatoren, wie Cu, Fe, Ni oder Co bzw. deren Oxyden oder Verb. (Schwed. P. 74 258 vom 11/1. 1928, ausg. 18/5. 1932.) DREWS.

Soc. an. Etablissements Lambiotte Frères, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren und Reinigen von Essigsäure aus Holzdestillationsprodukten*. Solche von Alkohol befreite Prodd. werden durch Verdampfen von der Hauptmenge des Teers befreit u. die noch stark verunreinigten Dämpfe werden in einer Reifungskolonnen mit Rückfluß mit einer Hilfsfl., bestehend aus einem sauerstoffhaltigen Lösungsm. u. einem KW-stoff, z. B. aus Butylacetat u. Xylol mit etwa 20—50% Xylol oder aus Mesityloxyd u. PAe. vom Kp. 125—135° gereinigt u. konz., so daß unter Verwendung von mehreren Hilfskolonnen, die der Isolierung u. Rückführung der Hilfsfl. aus den Dampfgemischen dienen, eine kristallisierbare Essigsäure von schlechtem Geschmack, enthaltend Ameisensäure u. wenig höhere Homologe, oder durch weitere Fraktionierung u. Reinigung von gutem Geschmack erhalten wird. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (F. P. 760 593 vom 7/9. 1933, ausg. 26/2. 1934.) DONAT.

Robert Wilferd Fischer, Calgary, Alberta, Canada, *Gewinnung von Erdöl*. Das unter hohem Druck aus der Erde entweichende Naturgas wird dazu benutzt, um aus Ölbrunnen, die unter niedrigerem Druck stehen, Öl auszutreiben, indem man das unter hohem Druck stehende Naturgas durch die Ölförderleitung in das Bohrloch einströmen läßt, wobei solche Strömungsgeschwindigkeiten eingehalten werden müssen, daß durch die Verdampfungskälte keine Eisbildg. in den Rohrleitungen eintritt. (Can. P. 316 609 vom 13/12. 1930, ausg. 3/11. 1931.) K. O. MÜLLER.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, Cal., übert. von: **Murray E. Garrison**, Los Angeles, Cal., und **William F. Van Loenen**, Casper, Wyo., V. S. A., *Brechen von Emulsionen*. Wasserhaltiges Öl wird durch eine Schicht gepulvertes Al₂O₃, das in einem elektr. Ofen kristallisiert worden ist, geleitet, wobei die abgeschiedene Fl. mit der einen Oberfläche der porösen Schicht in Berührung gehalten wird. (A. P. 1 947 709 vom 16/2. 1931, ausg. 20/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Alco Products Inc., übert. von: **John S. Wallis**, New York, N. Y., V. St. A., *Fraktionieren von Öldampfgemischen*. In Röhren erhitzte Öle werden in eine Fraktionierkolonne entspannt, in welcher den Öldämpfen im Gegenstrom Dephlegmierfl. entgegenläuft. Eine mittlere Fraktion wird abgenommen u. in einer Kolonne außerhalb der Fraktionierkolonne mit W.-Dampf ausgeblasen, während der Rückstand unten innerhalb der Kolonne ebenfalls mit W.-Dampf ausgeblasen wird, wobei die entstehenden Dämpfe in die Fraktionierkolonne zurückgelangen. (A. P. 1 947 817 vom 4/2. 1932, ausg. 20/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Alco Products Inc., New York, übert. von: **John C. Mahoney**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Rektifikation von Öldampfgemischen*. Öldämpfe werden in einer Fraktionierkolonne abwärts über Kühlrohre geleitet u. dann aufwärts in den oberen Teil der

Kolonne unabhängig von den abwärts strömenden Dämpfen. (A. P. 1 947 863 vom 4/3. 1931, ausg. 20/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Gasoline Products Co. Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Albert G. Davis**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem die Öle in Röhren erhitzt u. in einer Hochdruckkr.-Zone gespalten u. in eine Niederdruckverdampfungszone entspannt werden, wird in die h. Spaltprodd. vor deren Eintritt in die Niederdruckverdampfungszone der Rückstand, der aus der Niederdruckverdampfungszone abgezogen u. gekühlt worden ist, zwecks Kühlung der Spaltprodd., eingeführt. (A. P. 1 947 001 vom 18/1. 1926, ausg. 13/2. 1934.) K. O. MÜ.

Gyro Process Co., Mich., übert. von: **Joseph B. Weaver**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem die zu spaltenden Öle in Röhren erhitzt u. in einen Verdampfer eingeleitet werden u. die aus diesem Verdampfer entweichenden Dämpfe in der Dampfphase gespalten werden, dienen die h. Verbrennungsgase, nachdem sie die Spaltrohre erhitzt haben, zum Erhitzen der Rohre, die zum Erhitzen des Ausgangsöles benutzt werden. Ferner wird ein Teil der sonst in die Esse gelangenden Gase, zwecks Temp.-Regulierung, in die h. Verbrennungsgase zurückgeführt. (A. P. 1 936 699 vom 18/10. 1926, ausg. 28/11. 1933.) K. O. MÜ.

William Lelgeman, Newark, N. J., V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Beim Spalten mit nicht mehr als 12% AlCl_3 oder FeCl_3 , berechnet auf das Ausgangsmaterial, werden 115—140 g Nitrosylchlorid zu 45 kg zu spaltendem Öl zugesetzt, um den Katalysator akt. zu erhalten. (A. P. 1 936 633 vom 21/9. 1931, ausg. 28/11. 1933.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: **Clifton I. Pratt**, Tulsa, Okla., V. St. A., *Aufarbeiten von Spaltrückständen*. Bei Temp. von oberhalb 230° werden die Spaltrückstände in den Dampfraum eines W. enthaltenden Gefäßes versprüht, so daß die Dämpfe abziehen können, während der unverdampfte Anteil auf dem W. zu einer asphaltähnlichen M. erstarrt, die kontinuierlich mittels eines Becherwerkes abgezogen wird. (A. P. 1 946 947 vom 8/7. 1926, ausg. 13/2. 1934.) K. O. MÜ.

Standard Oil Co., Whiting, Ind., übert. von: **Pitt Covert jr.** und **Andrew E. Thompson**, Casper, Wy., V. St. A., *Aufarbeiten von Spaltrückständen*. Rückstände oder Teere werden in Heizrohren auf Spaltungstemp. aufgeheizt u. in eine Verkokungskammer entspannt, in der eine weitere Spaltung bis auf Koks erfolgt. (Can. P. 317 479 vom 15/10. 1930, ausg. 24/11. 1931.) K. O. MÜLLER.

Max B. Miller u. Co., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Um die Mineralöle in naphthenbas. u. paraffinbas. Bestandteile zu zerlegen, werden die Öle gleichzeitig mit 2 Lösungsmm., die nicht miteinander mischbar sind, selektiv behandelt. Als Lösungsm. für die paraffin. Anteile werden Äthan, Propan, Butan, Petroläther, Leichtbenzin oder pennsylvan. Dest.-Bzn. mit einem End-Kp. von 148,9° verwendet, während die nichtparaffin. Anteile mittels Nitrobenzol, Nitrotoluol, Benzaldehyd, fl. SO_2 , Furfurol, Pyridin, Anilin, Gemische von fl. SO_2 u. Nitrobenzol u. fl. SO_2 u. Nitrotoluol herausgel. werden. Das Verf. kann im Gegenstrom u. bei den Lösungsmm. angepaßten Temp. durchgeführt werden. (F. P. 759 633 vom 19/7. 1933, ausg. 6/2. 1934. A. Prior. 20/7. 1932.) K. O. MÜLLER.

Soc. Mutosel, Luxemburg, **Charles Jeanprost** und **Geza Austerweil**, Frankreich, *Raffination von Benzin*. Die Benzine werden in der fl. Phase durch eine Schicht von Zeolith filtriert, die mit Schwermetallkationen, z. B. Fe, Cu, Pb, Hg gesätt. ist. Dadurch sollen die O_2 - u. S-Verbb. aus dem Bzn. herausgenommen werden. (F. P. 760 430 vom 25/11. 1932, ausg. 22/2. 1934.) K. O. MÜRLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Raffination von Spaltbenzinen*. Um aus Spaltbenzinen die zur Harzbdg. neigenden Substanzen zu entfernen, werden diese einer milden Polymerisation unterworfen, d. h. mit 30—50% der Menge AlCl_3 behandelt, die zur vollkommenen Polymerisation nötig wäre, während einer Zeit von 50—30% derjenigen, die erforderlich wäre, um ebenfalls vollkommene Polymerisation hervorzurufen. Während dieser milden Polymerisation werden die Spaltbenzine noch der stillen elektr. Entladung ausgesetzt. Aus den Spaltbenzinen werden dann die Polymerisationsprodd. entfernt. (F. P. 760 385 vom 31/8. 1933, ausg. 21/2. 1934, D. Prior. 6/9. 1932.) K. O. MÜLLER.

Alfred Peter Anton Coreth zu Coredo, Österreich, *Motortreibmittel*. Es besteht aus Bzl. (oder dessen Homologen) u. rohem A. sowie mindestens 10% W., vorzugsweise aus der höchstmöglichen Menge W., die das Gemisch aufnehmen kann, ohne sich zu trüben. Das Bzl. (oder seine Homologen) können durch Holzgeist ersetzt werden.

Die in den rohen Alkoholen enthaltenen empyreumat. Öle werden dem Motortreibmittel ebenfalls zur Erhöhung der W.-Aufnahme zugesetzt. (F. P. 760 323 vom 6/9. 1933, ausg. 20/2. 1934. Ö. Priorr. 7/9. 1932, 23/5. u. 24/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

Shell Development Co., übert. von: **Ludwig Rosenstein**, San-Francisco, Cal., V. St. A., *Motortreibmittel*. bestehend aus einem Kohlenwasserstoff u. einem organ. Deriv. einer Metalleyansäure, wie z. B. dem *Äthylester der Hydroferrocyanssäure*, $H_4Fe(CN)_6$. (A. P. 1 948 449 vom 21/1. 1930, ausg. 20/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

John Harger und **Anne Elliott**, Liverpool, England, *Entgiftung von Motorabgasen*. Zur Oxydation von CO zu CO₂ leitet man die Abgase in eine Vorr., in der der Gasstrom durch ein Venturirohr tritt u. Sekundärluft ansaugt, worauf er mit dieser durch eine Kontaktmasse geführt wird, die aus *Bauxit* besteht, welcher durch Tränken mit Salzen des Fe, Mn, Cu oder Ti u. Erhitzen auf etwa 500° aktiviert ist. Eine M. von etwa 78% Al₂O₃, 13% TiO₂, 7% Fe₂O₃ u. 2% SiO₂ wirkt bereits unter 200°. Anschließend treten die Gase noch durch eine M., die aus Bimsstein besteht, der mit feinverteiltem CuO bedeckt ist. (E. P. 405 976 vom 12/5. 1932, ausg. 15/3. 1934.) DERSIN.

Vorschriften für die Probenahme und Beschaffenheit sowie die Untersuchung von bituminösen Straßenbaubindemitteln. 2. Ausg. Berlin: Beuth-Verl. 1934. (44 S.) 8° = Deutsche Normen. Din 1995. M. 2.—

XXI. Leder. Gerbstoffe.

F. C. Thompson, *Beitrag zur Gelatine-Gerbstoffreaktion*. Das hohe Mol.-Gew. u. der komplizierte Mol.-Bau der Gelatine u. der Gerbstoffe machen es sehr schwierig, den Verlauf der Rk. zwischen Gerbstoff u. Gelatine quantitativ zu verfolgen. Auf Grund der bisherigen Arbeiten kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Rk. zwischen Gerbstoff u. Gelatine im Anfang genau so verläuft wie die Rk. zwischen Gelatine u. HCl. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 18. 175—78. März 1934. Procter Research Lab., Univ. in Leeds.) MECKE.

—, *Die Verwendung von Schwefelverbindungen in der Lederindustrie*. Der süd-amerikan. *Quebrachoeextrakt* enthält neben II. Tannin noch wl. Nebenprodd., die *Phlobaphene*. Zur Löslichmachung dieser Phlobaphene behandelt man entweder nach LEPETIT (D. R. PP. 91 603 u. 167 095) mit Na₂SO₃ u. NaHSO₃ oder man gibt nach I. G. Ordoval G oder 2 G, *Neradol D* oder „Tannant T“ u. „F“ zu. Zum Entkalken der Häute behandelt man mit 1—1,5% NaHSO₃ von 35° Bé, u. dann mit HCl oder, viel besser, mit Milchsäure. Chromgerblaugen von bester Qualität erhielt Vf. durch Einleiten von SO₂ in eine Lsg. von 100 kg Bichromat in 600 l W. Weiter gibt Vf. Rezepte zur Herst. von Kastanienextrakt, für Spezialchromlaugen zur Herst. imitierter Schlangenhäute, für die Herst. von NaHSO₃-Lsgg. u. zur Bleicho vegetabil. gebleichter, dunkelfarbiger Sandalenleder. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 12. 7—11. Jan. 1934.) FRIEDE.

L. S. Stuart und **R. W. Frey**, *Einige praktische Beobachtungen über das Schimmeln gepickelter Schaffelle*. Gepickelte neuseeländ. Schaffelle, die in Fässern versandt waren, hatten einen starken Schimmelbefall. Dieser war darauf zurückzuführen, daß die Säure des Pickels von dem Holz der Fässer absorbiert u. dadurch der Pickel an Säure verarmt war. Dieser Schimmelbefall konnte sehr weitgehend unterbunden werden, wenn die Fässer vor dem Einpacken der Felle mit dem zur Anwendung gelangenden Pickel getränkt wurden. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 29. 113—18. März 1934.) MECKE.

M. C. Lamb und **H. Anderson**, *Ein Verfahren, um Leder gegen Zerstörung zu schützen*. Durch Imprägnierung mit 5—8% CaCO₃, dem zwecks Herabsetzung der Löslichkeit 0,25% CaCl₂ zugesetzt sind, wird Leder nach Verss. der Vff. erheblich widerstandsfähiger gegen Säure. Das Einwalken des CaCO₃ wird am besten beim Ausfärben mit sauren Farbstoffen vorgenommen, indem man die angegebenen Mengen dem erschöpften Farbbad zusetzt. (Leather Wld. 26. 322—323. 29/3. 1934.) SELIGS.

Frederic L. Hilbert, *Einige allgemeine Bemerkungen und Beobachtungen über die Herstellung und den Gebrauch von Leder*. (Vgl. C. 1933. II. 978.) Die PROCTER-SEARLE-Best. u. die Bewertung ihrer Resultate wird besprochen u. auf Grund von Erfahrungen des Vf. eine Gegenüberstellung von PROCTER-SEARLE-Werten vegetabil. Sohlleder, den zugehörigen pH-Zahlen ihrer Auszüge u. ihrer Lagerungsdauer bis zum

Erscheinen der ersten Schädigungen gegeben. Letztere betrug bei $pH = 3,6$, dem 0,2% Säure entsprachen, 2 Jahre, bei $pH = 2,3$ u. 0,9% Säure nur noch 7 Monate. Hierauf wird das INNES-Verf. ausführlich diskutiert. Zum Beweise dafür, daß die Einw. von Säure bei lohgerem Leder nie mehr vollkommen rückgängig zu machen ist, wird weiterhin folgender Vers. des Vf. angeführt: Quebrachogegerbtes Leder aus ungepickelter Rindschaut wies die Differenzzahl 0,4 nach INNES auf, dagegen solches aus gepickelter Rindschaut 0,9 u. aus gepickelten Schaffellen 0,8. Die Ausführungen des Vf. sollen jedoch nicht zu einer völligen Ablehnung des Gebrauches von Säure durch den Gerber führen, sondern ihn dazu veranlassen, sie mit mehr Umsicht u. mit Beschränkung auf das angängige Mindestmaß anzuwenden. Nach Erörterung mehrerer neuer Arbeiten über den Einfluß der Säure auf das Leder tritt Vf. in einer Zusammenfassung seiner gesamten Darlegungen für die Beibehaltung des PROCTER-SEARLE-Verf. u. seine Ergänzung durch eine pH -Messung im Lederextrakt ein. (Hide and Leather 86. Nr. 1. 15—17. 21—24. Nr. 6. 13. 15—17. 20—21. Nr. 10. 13. 15—16. 20—22. Nr. 15. 15—17. 23—24. Nr. 19. 15. 17—19. 24—25. Nr. 23. 15. 17—19. 22—23. 87. Nr. 2. 17—24. Nr. 6. 17. 18. 20—23. 10/2. 1934.) SELIGSBERGER.

—, *Das Färben von Leder*. Das Reinigen mit NH_4OH -Lsg., das Entfernen alter Färbungen u. das Färben mit hauptsächlich Extrakten natürlicher Farbstoffe ist beschrieben. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 99—100. 4/3. 1934.) SÜVERN.

W. Moeller, *Die Veredelungsmöglichkeit einheimischer Gerbstoffe*. Bei der Faßgerbung können nur Extrakte mit sehr geringen Mengen Nichtgerbstoff verwendet werden. Die deutschen Gerbmateriale (Eichenrinde, Eichenholz, Fichtenrinde, Kastanienholz) ergeben aber bei der gewöhnlichen Auslaugung mit W. Extrakte mit viel zu hohem Nichtgerbstoffgehalt. Zur Gewinnung von an Nichtgerbstoff armen Extrakten muß anstatt der Wasserauslaugung eine Extraktion mit organ. Lösungsmitteln treten. Nach früheren Verss. des Vf. spielt dabei die Zus. des Extraktionsgemisches eine große Rolle. Für jedes Gerbmateriale gibt es ein spezif. Lösungsm.-Gemisch. Im Original werden die analyt. Zuss. der nach solchen Verff. erhaltenen Gerbstoffe aus den oben genannten Rohstoffen wiedergegeben. Aus diesen analyt. Ziffern ist ersichtlich, daß die Beseitigung bzw. Verminderung der H_2O -löslichen Nichtgerbstoffe gelungen ist. Vf. glaubt, daß bei Anwendung dieser Extraktionsmethoden aus den einheimischen Rohstoffen Gerbextrakte in einer solchen Qualität hergestellt werden können, daß die heutigen Gerbverff. nicht geändert werden müssen u. eine Verschlechterung der Lederqualität nicht zu befürchten ist. (Ledertechn. Rdsch. 26. 13—18. 27—31. März 1934.) MECKE.

Luigi Careggio, *Über die Bestimmung der Gelatinierungstemperatur*. Unter Bezugnahme auf die Veröffentlichungen von BRAVO (C. 1933. II. 3079) über die Best. der Gelatinierungstemp. von Leder macht Vf. darauf aufmerksam, daß die zitierten Methoden von CAREGGIO u. STIASNY von einander abweichende Werte geben. Außerdem leistet der App. von CAREGGIO das sechsfache. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 12. 92. März 1934. Castellamonte.) GRIMME.

Max Bergmann, Dresden, *Fixierung des Gerbstoffes in vegetabilisch gegerbten Ledern*, dad. gek., 1. daß die gegerbten bzw. mit vegetabil. Gerbstoffen nachbehandelten Leder vor dem Auswaschen mit stark verd. wss. Lsgg. von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. behandelt werden; 2. daß statt Harnstoff Derivv. des Harnstoffs sowie Thioharnstoff u. dessen Derivv. verwendet werden; 3. daß statt $HCHO$ andere aliph. sowie arom. Aldehyde benutzt werden. — Z. B. werden 300 l einer techn. 30%ig. $HCHO$ -Lsg. mit einer Lsg. von 60 kg Harnstoff in 60 l W. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach beendigter Kondensation wird die nötigenfalls filtrierte Lsg. mit W. auf 1,5 cbm verd. In diese Lsg. wird ein lohgarer, nicht zugerichteter Croupon ca. $\frac{1}{2}$ Stde. eingelegt, abgewaschen u. zugerichtet. Oder man walkt lohgere Vachleder mit der angeführten Lsg., der man 2% Glycerin u. 2% Oxalsäure zusetzt, $\frac{1}{4}$ Stde. im Faß, wäscht aus u. trocknet auf. Die so behandelten Leder zeigen keinen Auswaschverlust mehr. (A. P. 1947 513 vom 8/8. 1933, ausg. 20/2. 1934. D. Prior. 21/12. 1931.) SEIZ.

G. Grasser, *Petit traité pratique et théorique du tannage au chrome*. Paris: Gauthier-Villars 1934. (XI, 246 S.) Br.: 40 fr.