

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

REDIGIERT VON
DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

108. JAHRGANG

1937

ERSTES HALBJAHR

SEITE 1—2080

JANUAR UND FEBRUAR

*Institut für Chemische Technologie
der Techn. Hochschule und
Universität Breslau*

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

1937

Chemisches Zentralblatt

1937. I. Halbjahr

Nr. 1

6. Januar

Geschichte der Chemie.

K. Illig, *Professor Dr.-Ing. E. h., Dr. rer. techn. h. c. Viktor Engelhardt 70 Jahre*. Lebenslauf. Würdigung der Verdienste ENGELHARDTS um die Entw. der techn. Elektrochemie. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 721—22. Okt. 1936.) WEIBKE.

F. Ferchl, *Alexander Tschirch*. Zum 80. Geburtstag des Berner Pharmazeuten am 17. Oktober. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **76**. 887. 17/10. 1936. Mittenwald.) PANG.

G. Masing, *Zur Entwicklung der Korrosionsforschung. O. Bauer zum Gedächtnis*. Würdigung der Forschungen von O. BAUER auf dem Gebiete der Korrosion. (Angew. Chem. **49**. 661—62. 12/9. 1936.) FRANKE.

Richard Anschütz, *Ludwig Claisen*. Lebensgang u. ausführlicher Bericht über das wissenschaftliche Lebenswerk des am 5/1. 1930 verschiedenen hochbedeutenden Forschers auf dem Gebiete der synthet. organ. Chemie. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. Abt. A. 97—170. 7/10. 1936.) LINDENBAUM.

—, *William Holdsworth Hurlley*. Nachruf auf den am 2/6. 1936 verstorbenen Lehrer am Medical College of St. Bartholomew's Hospital. (Biochemical J. **30**. 1787 bis 1788. 1936.) HESSE.

Gregory P. Baxter, **Francis G. Peabody** und **Edwin H. Hall**, *Charles Loring Jackson*. Es wird ein kurzer Abriss des Lebens von CHARLES LORING JACKSON (1847 bis 1935) gegeben, der lange Zeit als Lehrer für anorgan. Chemie an der Harvard-Univ. wirkte. Sein Forschen galt hingegen der organ. Chemie, bes. den halogensubstituierten aromat. KW-stoffen. (Science, New York [N. S.] **83**. 294—96. 27/3. 1936. Harvard-Univ., Fac. of Arts and Sciences.) WOECKEL.

Frederick G. Keyes, *Arthur Amos Noyes*. Nachruf auf den im Juni 1936 verstorbenen amerikan. Physikochemiker. (Nucleus **14**. 11—14. 19. Okt. 1936.) SKALIKS.

Miles S. Sherrill, *Arthur A. Noyes' Beiträge zur Wissenschaft*. Eingehende Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste des bedeutenden amerikan. Gelehrten. (Science, New York [N. S.] **84**. 217—20. 4/9. 1936. Massachusetts Inst. of Technology.) PANGRITZ.

Lord Rayleigh, *Einige Erinnerungen an Wissenschaftler der vergangenen Generation und ihre Umgebung*. Vortrag. — Persönliche Erinnerungen an LORD KELVIN (1824 bis 1907), an die in den Laboratorien der „Royal Institution“ gegen Ende des vorigen Jahrhunderts arbeitenden Forscher (DEWAR, LORD RAYLEIGH u. a.), an WILLIAM CROOKES (1832—1919) u. ARTHUR SCHUSTER (1851—1934). — Wiedergabe einer Anzahl zum Teil unveröffentlichter Photographien. (Proc. physic. Soc. **48**. 217—46. 1/3. 1936.) SKALIKS.

W. Ganzenmüller, *Johann Kunckels Persönlichkeit*. (Glashütte **66**. 482—84. 11/7. 1936.) MYLIUS.

Georg Lockemann, *Carl Wilhelm Scheele als Mensch und Forscher*. (Pharmaz. Ztg. **81**. 604—08. 13/6. 1936.) MYLIUS.

Zekert, *Carl Wilhelm Scheeles Laufbahn in Schweden*. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **51**. 759—61. 23/5. 1936.) MYLIUS.

G. T. Morgan, *Vorlesung zum Gedächtnis Hofmanns*. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **75**. 506—09. 22/5. 1936.) MYLIUS.

—, *Hofmann und sein Einfluß auf die Chemie in Großbritannien*. (Vgl. vorst. Aufsatz.) (Nature, London **137**. 769. 9/5. 1936.) MYLIUS.

Paul Diergart, *Begründung der Bonner Chemie durch Ferdinand Wurzer um 1790*. Vor der Errichtung des chem. Lehrstuhles an der preuß. Universität Bonn wurde bereits 1793 Dr. med. FERDINAND WURZER (später Professor der Chemie in Marburg) auf Grund einer analyt. Arbeit über die Godesberger Quelle auf den Lehrstuhl für Chemie an der damaligen kurfürstlichen Universität in Bonn berufen. (Sudhoffs Arch. Gesch. Med. Naturwiss. **29**. 113—22. Okt. 1936.) MYLIUS.

Ralph E. Oesper, *Priestley, Lavoisier und Trudaine de Montigny*. Zusammenfassende Darst. der Beziehungen zwischen den drei Forschern, der Vermittlung von TRUDAINE zwischen PRIESTLEY u. LAVOISIER, der Reise PRIESTLEYS nach Frankreich, der Prioritätsstreitigkeiten zwischen PRIESTLEY u. LAVOISIER in der Erforschung der Zus. der Luft u. Würdigung ihrer Forschungen. (J. chem. Educat. 13. 403—12. Sept. 1936. Cincinnati, Ohio, Univ.) R. K. MÜLLER.

E. W. J. Neave, *Joseph Blacks Vorlesungen über die Elemente der Chemie*. Inhaltsübersicht der von J. ROBISON (Professor in Edinburgh) 1803 herausgegebenen Vorlesungen J. BLACKS. (Isis 25. 372—90. Sept. 1936.) MYLIUS.

M. Schofield, *Ampère und Coulomb*. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 459—60. 5/6. 1936.) MYLIUS.

—, *Daniel Gabriel Fahrenheit (1686—1736)*. Nachruf anlässlich der 200. Wiederkehr des Todestages von D. G. FAHRENHEIT. (Nature, London 138. 428—29. 12/9. 1936.) PRUCKNER.

—, *David Alter, der Entdecker der Spektralanalyse*. Bereits 1854 bzw. 1855 veröffentlichte der pennsylvan. Arzt DAVID ALTER (1807—1881) zwei Arbeiten über die Spektren von Metallen u. Gasen unter Hinweis auf die Möglichkeit spektralanalyt. Unterss. solcher Stoffe, sowie der Himmelskörper. (Laboratory 8. 18—20.) MYLIUS.

Boris N. Menshutkin, *Wassili Wladimirowitsch Petrow und seine physikalisch-chemische Arbeit*. WASSILI WLADIMIROWITSCH PETROW (1761—1834, Professor der Mathematik u. Physik in St. Petersburg) wirkte durch seine Verss. über die Möglichkeit von Verbrennungserscheinungen im Vakuum in Rußland als Bahnbrecher für die Theorie LAVOISIERS. (Isis 25. 391—98. Sept. 1936.) MYLIUS.

Frederic Walker, *Saint Vincent de Paul und der Alchemist*. SAINT VINCENT DE PAUL (geb. 1581) fiel 1605 in Sklaverei nach Tunis. In 2 Briefen an einen französ. Advokaten berichtet er über einen seiner Herren in Tunis, einen Alchemisten. (J. chem. Educat. 13. 353—57. Aug. 1936. New York.) PANGRITZ.

J. G. F. Druce, *Vorläufer des Rheniums und des Masureiums*. Histor. Rückblick. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 577—78. 17/7. 1936.) WEIBKE.

Otto Glasser, *Was für eine Röhre benutzte Röntgen, als er die Röntgenstrahlen entdeckte?* Auf Grund seiner histor. Unterss. kommt Vf. zu der Ansicht, daß RÖNTGEN bei seinen ersten Verss. eine LENARD-Röhre verwendete, bei den späteren Verss. dann eine HITTORF-CROOKES-Röhre. Da die Unterss. von LENARD zweifellos die wichtigste Grundlage für die Entdeckung von RÖNTGEN darstellten, hat die Frage, mit welcher Röhre die entscheidenden Beobachtungen gemacht wurden, keine große Bedeutung. (Radiology 27. 138—40. Aug. 1936. Cleveland, Ohio, Cleveland Clinic Foundation.) SKALIKS.

Hans Schimank, *Zur Geschichte der Temperaturmessung und der Thermometer insbesondere während des 17. und 18. Jahrhunderts*. (Pharmaz. Ind. 1936. 102—06. 180—85. 15/2.) MYLIUS.

Otto Zekert und Jost Häfliger, *Zur Kenntnis der Geschichte des Folium Sennae*. (Pharmaz. Mh. 17. 166—73. 183—90. Okt. 1936.) PANGRITZ.

A. Binz und F. Scharf, *Zur Entwicklung der chemischen Technologie in Deutschland, zugleich ein Beitrag zur Geschichte des Vereins Deutscher Chemiker*. Geschichtlicher Überblick; zugleich Würdigung des Lebenswerks von BERTHOLD RASSOW. (Angew. Chem. 49. 707—09. 26/9. 1936.) FRIEDEMANN.

C. G. Seligman, P. D. Ritchie und H. C. Beck, *Frühes chinesisches Glas von der Pre-Han- bis zur T'ang-Zeit*. Nach den Unterss. der Vff. wechselte das chines. Glas zwischen der Pre-Han- bzw. Han-Zeit u. der T'ang-Periode (von ca. 250 v. Chr. oder früher bis ca. 900 n. Chr.) vom Blei-Barium-Silicattyp zum Blei-Natron-Kalksilicattyp u. zum gewöhnlicheren Natron-Kalksilicattypus. (Nature, London 138. 721. 24./10. 1936.) MYLIUS.

W. Ganzenmüller, *Glastechnisches aus einem „Kunstbuch“ des 16. Jahrhunderts*. Das zwischen 1562 u. 1574 niedergeschriebene Kunstbuch des BERINGER von KOTZAU bringt neben medicin. u. alchemist. Rezepten auch Anweisungen zur Herst. künstlicher Edelsteine u. Kameen aus Schmelzglas u. zum Anbringen von Reliefs auf Glas. Eine Entlehnung aus dem Opus Minerale des E. J. Hollandus beweist, daß dieses Werk bereits Mitte des 16. Jahrhunderts in Deutschland bekannt war. (Glastechn. Ber. 14. 321—26. Sept. 1936.) MYLIUS.

Moritz von Rohr, *Der erste Katalog über Jenaer optische Gläser vom Jahr 1836*. Histor. Überblick über die Entw. des opt. Glases. (Current Sci. 5. 25—30. Juli 1936.) MYLIUS.

Carl Benedicks, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Stähle von Faraday; Gasanalysen und Erscheinungen beim Umschmelzen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1936. II. 922 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 133. Proc. 455—77. 1936.) EDENS.

C. G. Fink und E. P. Polushkin, *Mikroskopische Untersuchung antiker Bronze- und Kupferteile*. (Metals Technol. 3. Nr. 2. Techn. Publ. 693. 1—28. Febr. 1936. — C. 1936. II. 1670.) GOLDBACH.

Paul Bergsøe, *Metallurgie des Goldes und Platins bei den Indianern vor Columbus*. (Nature, London 137. 29. 4/1. 1936.) MYLIUS.

Louis-A. Driessen, *Die Erfindung des Cochenillescharlachs*. Schilderung der Entw. u. Ausbreitung der Cochenillefärberei, die seit Ende des 16. Jahrhunderts von Holland aus mit der älteren Kernesfärberei in Wettbewerb trat. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 40. 416—22. Okt. 1936.) FRIEDEMANN.

Karl Reinking und Sabri Atayolu, *Eine Beschreibung des Zeugdrucks in der Türkei aus dem XVI. Jahrhundert*. Die Reisebeschreibung von PIERRE BELON aus dem Jahre 1554 liegt zugrunde. (Melliands Textilber. 17. 812—13. Okt. 1936. Neckar-gemünd u. Istanbul.) SÜVERN.

Réginald de Warren, *Die ätherischen Öle im Mittelalter*. Entw. der Gewinnungsmethoden für äth. Öle bis zum 18. Jahrhundert. (Parfums de France 14. 216—22. Sept. 1936.) ELLMER.

Thos. H. Durrans, *Alkohol aus Äthylen*. Zustimmende Bemerkung zu HERSTEIN (vgl. C. 1936. I. 3). (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 929. 18/10. 1935. London E 15.) GROSZFELD.

Ralph H. McKee und Helmer L. Blengsli, *Historische Entwicklung der Tallöl-industrie*. Erste Erwähnung der Harzbestandteile in der Sulfatschwarzlaugung durch P. KLASON 1893. Erste wichtige Veröffentlichung 1905 durch LARSSON, der den Namen *talloja* einführt. Weitere Veröffentlichungen in Deutschland u. Schweden. (Paper Trade J. 103. Nr. 12. 34—35. 17/9. 1936.) FRIEDEMANN.

William F. Parish, *Ursprung der Textilien und das Spinnrad*. Angaben über die ersten Anfänge der Spinnerei u. Zwirnerei. (Rayon Text. Monthly 17. 567—70. Sept. 1936.) SÜVERN.

Paul Dolch, *Aus den Anfängen der Geschichte des Wassergases*. Klarstellung, daß FONTANA zwar das Auftreten eines brennbaren Gases beim Eintauchen glühender Kohlen in W. beobachtet hat, daß jedoch erst LAVOISIER im Laboratorium Wassergas durch Überleiten von W.-Dampf über glühende Kohlen systemat. darstellte. (Gas- u. Wasserfach 79. 799—802. 31/10. 1936. Berlin.) SCHUSTER.

Maurice Bouvet, *Histoire de la pharmacie en France*. Paris: E.-H. Guitard 1936. (450 S.) Br.: 80 fr.; Rel.: 120 fr.

John Read, *Prelude to chemistry: an outline of alchemy, its literature and relationships*. London: Bell 1936. (352 S.) 12 s. 6 d.

R. Campbell Thompson, *A Dictionary of Assyrian chemistry and geology*. London: Clarendon Pr. 1936. (314 S.) 21 s.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Fred G. Anibal und Philip A. Leighton, *Plan zur Beseitigung der Überschneidung von naturwissenschaftlichen Hochschul- und Mittelschullehrplänen*. Vortrag: Vorschläge für die Abgrenzung des behandelten Stoffes im amerikanischen Schulwesen. (J. chem. Educat. 13. 437—42. Sept. 1936. Stanford Univ., Calif.) R. K. MÜLLER.

Warren C. Johnson, *Sonderprobleme im Chemieunterricht*. Vf. hat im Einführungskurs gute Erfolge mit der Behandlung des period. Systems schon nach den ersten Stdn. erzielt, andere Beispiele (schwerer H, Aktivitätstheorie, Vorstellungen über Säuren u. Basen usw.) zeigen, daß neuere Auffassungen schon in der Elementarstufe behandelt werden können. Einer Trennung im Einführungskurs nach dem Berufsziel wird wider-raten. Die didakt. Bedeutung der Rechnungen wird oft überschätzt. Für den experimentellen Unterricht sollten besonders lehrreiche Verss. ausgearbeitet werden. (J. chem. Educat. 13. 423—27. Sept. 1936. Chicago, Ill., Univ.) R. K. MÜLLER.

Frank C. Vilbrandt, *Bericht über die Chemieingenieur-ausbildung in den Vereinigten Staaten*. Vortrag über die Ausbildungsmöglichkeiten an den verschiedenen

Hochschulen u. Statistik über die Einschreibungen für die einzelnen Kurse. (J. chem. Educat. 13. 419—22. Sept. 1936. Blacksburg, Va., Polytechn. Inst.) R. K. MÜLLER.

Artur Kutzelnigg, *Zwei einfache Vorlesungsversuche aus dem Gebiete der anorganischen und allgemeinen Chemie*. Zur Demonstration der sog. „gewachsenen Tonerde“ wird empfohlen, auf ein behandeltes Al-Blech etwas HgJ_2 zu verreiben. Nach einigen Minuten bilden sich an der betreffenden Stelle dichte Büschel der „Tonerde“. — Als Oxydationskatalysator wird ein *Chromoxyd* empfohlen, das man erhält durch Fällung von salzsaurer CrCl_3 -Lsg. mit Ammoniak in der Siedehitze u. Trocknen bei 105° . Verwendung am besten in Pastillenform. Hochgeglühtes Chromoxyd eignet sich nicht als Katalysator. (Angew. Chem. 49. 813. 7/11. 1936. Wien, Technolog. Inst. d. Hochschule für Welthandel.)

GOTTFRIED.

—, *Sechster Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie*. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1238—50. Juli 1936. — C. 1936. I. 3445. II. 5. 1833.)

SKALIKS.

F. W. Aston, N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins und G. Urbain, *Internationale Tabelle der stabilen Isotopen für 1936*. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 718—20; Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 334—35. Sept. 1936. — C. 1936. II. 4081.)

KLEVER.

* **Giuseppe Bruni**, *Neue Verfahren zur Abtrennung von schwerem Wasser D_2O* . (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 526—28. 1934. Mailand. — C. 1934. II. 3475. 1935. I. 657.)

THILO.

J. R. Partington und K. Stratton, *Schweres Krystallwasser*. Aus den Dissoziationsdrucken von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ (vgl. C. 1936. II. 2493) bei 25° 6,655 mm, bei 30° 9,285 mm Hg wird die Bildungswärme Q mit fl. D_2O zu 4,437 cal berechnet. Diese Bildungswärme gilt für die Rk. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O} + 2\text{D}_2\text{O}$. Der entsprechende Wert für gewöhnliches W. ist 5,56 cal. (Nature, London 137. 1075—76. 27/6. 1936. London, Queen Mary Coll.)

SALZER.

H. C. Urey und A. H. W. Aten, jr., *Über die chemischen Unterschiede bei den Stickstoffisotopen*. Mit einem Massenspektrometer wurde die Möglichkeit einer chem. Trennung der Stickstoffisotope untersucht. Bei der Dest. (ohne zu kochen) von Ammoniakwasser wurde ein Dampfdruckverhältnis (N^{14}H_3):(N^{15}H_3) = $1,0025 \pm 0,003$ gefunden. Zur Unters. der Rk. $\text{N}^{15}\text{H}_3 + \text{N}^{14}\text{H}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{N}^{14}\text{H}_3 + \text{N}^{15}\text{H}_3\text{OH}$ wurde Luft durch einen Kolben mit konz. NH_3 hindurchgesogen, bis fast alles NH_3 aus dem Ammoniakwasser entfernt war. N^{15} ist möglicherweise etwas angereichert, doch ist der Effekt so klein, daß er nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Die Austauschkr. $\text{N}^{15}\text{H}_3 + \text{N}^{14}\text{H}_3^+ \rightleftharpoons \text{N}^{14}\text{H}_3 + \text{N}^{15}\text{H}_4^+$, von GREIFF u. UREY theoret. betrachtet (C. 1935. II. 2919), wurde experimentell untersucht. Zu einer konz. Lsg. von Ammoniumchlorid wurde in Abständen kleine Mengen NaOH -Lsg. hinzugegeben u. das entstehende NH_3 sofort durch gereinigte Luft entfernt. Bei einem Vers., bei dem von 0,6-mol. NH_4Cl ausgegangen u. bei 0,052-mol. aufgehört wurde, nahm das Verhältnis $\text{N}^{14}:\text{N}^{15}$ von 250,2 auf 233,8 ab. Das ergibt einen Trennungsfaktor von 1,027. Bis jetzt liegt nur ein Vers. vor, doch ist aus diesem schon anzunehmen, daß der aus den von OGAWA (C. 1936. II. 2664) angegebenen Zahlen berechnete Wert 1,7—1,8 zu hoch ist. Eine vorläufige Unters. der Rk. $\text{HCN}^{15} + \text{CN}^{14-} \rightleftharpoons \text{HCN}^{14} + \text{CN}^{15-}$ zeigt, daß N^{15} in dem HCN -Gas beträchtlich angereichert ist. (Physic. Rev. [2] 50. 575. 15/9. 1936. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

SALZER.

H. Brintzinger, *Über die Hydratation von Ionen*. Als Antwort auf die Arbeit von SCHMIDT-DUMONT (C. 1936. I. 3628) wird betont, daß die Zahl der komplex angelegerten H_2O -Moleküle mit steigendem elektrost. Potential (abnehmendem Radius u. zunehmender Ladung) größer wird. Es kommt zur Komplexbldg. im allgemeinen nur, wenn das elektrost. Potential des Zentralions oder der Liganden mindestens so groß ist, daß es beim Auflösen derselben in H_2O zur Bldg. eines stöchiometr. definierten komplexen Aquoions kommt. Da das Gewicht eines komplexen Aquoions gleich gefunden wird, unabhängig davon, von welchem passenden Vergleichsion man ausgeht u. wie groß dessen Wertigkeit ist, wird der Schluß gezogen, daß bei den komplexen Ionen bzw. bei denen mit verhältnismäßig großem Vol. die Hydratationshülle prakt. keine Rolle spielt, daß sie entweder nicht hydratisiert sind oder die Hydratationshülle nicht mit wandert. (Z. anorg. allg. Chem. 227. 341—46. 26/6. 1936. Jena, Chem. Lab. der Univ.)

WEINGAERTNER.

*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 20, 33, 49.

Otto Schmitz-Dumont, *Über die Hydratation von Ionen*. Vf. hält es weiter für fraglich, ob es möglich ist, nach der Dialysenmethode gleichzeitig Aufschluß über die Zahl der komplex gebundenen Hydratwassermoleküle u. über die gesamte Hydratation der Moleküle zu erhalten. — Am Beispiel des $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ zeigt er, daß man aus den Ioneninkrementen bei Anwendung einer Korrektur — abgeleitet am Beispiel des $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ für den Ionenradius einen angenäherten Wert finden kann. (Vgl. vorst. Ref.) (Z. anorg. allg. Chem. **227**. 347—50. 26/6. 1936. Bonn, Anorgan. Abt. d. Chem. Inst.) WEINGAERTNER.

H. Brintzinger, *Über die Hydratation von Ionen*. Anführung von Beispielen für die Best. von Aquokomplexen unter Bezugnahme auf verschiedene einfache u. auch komplexe Bezugionen. (Vgl. vorst. Ref.) (Z. anorg. allg. Chem. **227**. 351—52. 26/6. 1936. Jena, Chem. Lab. d. Univ.) WEINGAERTNER.

N. Bărbulescu, *Beiträge zum Studium der Flüssigkeiten*. Integriert man die CLAPEYRONSCHE Gleichung zwischen den Temp.-Grenzen T_1 u. T_2 u. setzt $T_1 =$ der Siedetemp. T_e u. T_2 gleich der krit. Temp. T_K , so erhält man für die molekulare Verdampfungswärme L die Gleichung $L = 4,571 \log p_K (T_K \cdot T_e / T_K \cdot T_e)$. Die mit dieser Formel für eine Reihe von Fll. (H_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , Äthyläther, Methylacetat, Methylalkohol, *n*-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, A., Äthylacetat, Bzl., W., Propylacetat, Anilin, Essigsäure) berechneten Werte für L stehen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Es wurden weiter für die gleichen Substanzen mittels der inneren Verdampfungswärme die Konstanten der VAN DER WAALSSCHEN Gleichung beim F. berechnet u. mit Hilfe dieser Konstanten der Molekulardurchmesser. Auch diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den auf Grund der Mol.-Refr. erhaltenen Werten. Es konnte weiter gezeigt werden, daß für jede chem. Verb. das Quadrat der spezif. Anziehung eine additive Größe darstellt. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **8**. 462—76. Okt. 1936. Klausenburg [Cluj], Lab. f. biol. Physik. [Orig.-franz.]) GOTTFRIED.

Gerhart Jander und **Hans Bantnian**, *Über amphotere Oxyhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen*. 33. Mitt. Die Phosphorwolframate und ihre Beziehungen zueinander. (32. vgl. C. **1936**. II. 1295.) Im Anschluß an bereits früher gemachte Unters. auf demselben Gebiet (C. **1936**. I. 3788.) stellen Vf. eine Systematik der Phosphorwolframate auf, in der als kleinstes in Komplexe eingehender Wolframatbestandteile der W_6O_{18} -Rest angenommen wird. Phosphorwolframate krystallisieren nur aus Lsgg., deren p_{H} zwischen 7 u. 0 liegt u. zwar verschiebt sich die Zus. mit steigendem Wolframgeh. u. sinkender p_{H} -Zahl zugunsten des Wolframatgeh. der Komplexe. Oberhalb $p_{\text{H}} = 8$ sind nur Monowolframate, wie $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{aq}$ in Lsg. beständig, zwischen $p_{\text{H}} = 8-1,5$ tritt als beständige Säure die $\text{H}_6(\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})$ auf, die schon zwischen $p_{\text{H}} = 8-6$ mit vorhandenen Phosphationen zu Komplexen zusammentritt, unter Verbrauch von H-Ionen. Auch die Hexawolframsäure bindet unterhalb $p_{\text{H}} = 4$ H-Ionen komplex zu saureren Anionen, etwa $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})'''$, so daß bei diesem p_{H} bereits vorliegende 1-Phosphor-1-Wolframsäurekomplexe wieder Phosphorsäure abspalten, zugunsten wolframsäurereicherer Komplexe. — Die Entstehung der 2-Phosphor-3-hexawolframsäure (Luteosäure) deuten Vf. als Kondensation. Dafür sprechen die energ. Bldg.-Bedingungen u. die Beständigkeit gegen Hydrolyse. Erst beim Kochen mit NaOH oder beim längeren Stehen in wss. Lsg. erfolgt Aufspaltung in 1-Phosphor-1-hexawolframsäure. Die Lsg. der 2-3-Säure ist grüngelb. Die 1-2-Säure ist dagegen noch farblos (auch im Gegensatz zu der entsprechenden 1-Phosphor-2-hexamolybdän-säure). Diese beiden Säuren bilden mit organ. O-haltigen Lösungsm. ölige Anlagerungsverbb., die scheinbar bloß bei den „kondensierten“ Komplexen auftreten. — Das Alkali-2-phosphor-1-hexawolframat wurde bequem dargestellt aus einer Lsg., die 3-6 Mol. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. 1 Mol. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ enthielt ($p_{\text{H}}(\text{HCl}) = 5-6$) durch Ausfällen mit Aceton bei Ggw. von NH_4NO_3 -Krystallen. Formel: $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz schmeckt stark süß. Ba.- u. Ag.-Salz konnten nicht erhalten werden. — Auf ähnliche Weise wurde ein Salz, $6 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. — Ein 10-Ba-3-phosphor-5-hexawolframat konnte aus einer Lsg. ($p_{\text{H}} = 2,5$), die 6-12-fachen Wolframatüberschuß enthielt, bei 90° durch Fällung mit BaCl_2 erhalten werden. — Ferner wurde eine Verb., $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{WO}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ als grüngelbes Salz dargestellt. Die Verb. ist entstanden gedacht unter Kondensation von 2 Mol. 1-Phosphor-1-hexawolframsäure u. 1 Mol. Hexawolframsäure. Die Bldg. erfolgt bei Konz. Wolframat zu H_3PO_4 1:4-mol. ($p_{\text{H}} = 0-1$) u. längerem Kochen nach Ausfällen mit NH_4Cl . — Die von PÉCHARD (Ann. chim. phys. (6) **22**

[1891]. 241] beschriebene Säure $P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ konnte nach seinem Verf. nicht erhalten werden. Es bildet sich hierbei nur eine Säure mit doppeltem Wolframatgehalt, $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$. (Z. anorg. allg. Chem. 229. 129—45. 27/10. 1936. Greifswald, Univ. Chem. Inst.) MECKBACH.

A. F. Kapustinsky und **L. M. Shamovsky**, *Das Gleichgewicht der Dissoziation von Schwefeltrioxyd*. Vff. untersuchen auf stat. Wege das Gleichgewicht der Rk. $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ im Temp.-Bereich 850—1000° absol. mit einer Apparatur, bei der die bei stat. Bestst. auftretende Fehlerquelle der therm. Diffusion vermieden wird. Das Rk.-Gemisch befindet sich in einem engen Glasrohr (innerer Durchmesser 3 mm, Länge 20 cm), in dessen Längsachse ein Pt-Draht gespannt ist, der elektr. erhitzt werden kann u. dessen Temp. durch Widerstandsmessung bestimmt wird. Bei konstantem SO_3 -Partialdruck (mit dem Rk.-Gefäß ist während der Messung ein auf konstanter Temp. gehaltenes SO_2 -Vorratsgefäß verbunden) wird der Gesamtdruck des Gasgemisches mit einem Hg-Manometer gemessen, dessen Hg durch einen SO_2 -Puffer vor dem Angriff durch das SO_3 des Rk.-Gemisches geschützt ist. Aus den Verss. folgt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p von der Temp.:

$$\log K_p = p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} / p_{SO_3} = -5005/T + 4,743.$$

Die Bildungswärme von SO_3 beträgt 22,88 kcal/Mol, u. dieser Wert weicht nur um 1,2% von dem von THOMSEN u. von BERTHELOT u. um 6,2% von dem von ROTH, GRAU u. MEICHSNER (C. 1931. I. 2027) calorimetr. bestimmten Wert ab. Für die Änderung der freien Energie ΔF^0 ergibt sich $\Delta F^0_T = 22879 - 21,63 T$, für die Entropieänderung: $\Delta F^0_{s^{\text{absol.}}} = 21,68 \text{ cal}$. Die von Vff. erhaltenen Resultate stimmen gut mit den Messungen von BODENSTEIN u. POHL (C. 1905. II. 201), von KNIETSCH (1903) u. teilweise von LUNGE u. REINHARDT (C. 1904. II. 861) überein, weichen aber beträchtlich von den Ergebnissen von LUCAS (C. 1905. II. 579), von BODLÄNDER u. KÖPPEN (C. 1903. II. 1028) u. von KNIETSCH (C. 1902. I. 282) ab. Die Gründe für diese Abweichung werden diskutiert. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 791—802. 1936. Moskau, Inst. of applied Mineralogy.) GEHLEN.

Otto Hülsmann und **Friedrich Weibke**, *Über die niederen Sulfide des Kobalts. Das Zustandsdiagramm des Systems Co-CoS*. Das System Co-CoS wird therm., mikroskop. u. röntgenograph. untersucht (vgl. FRIEDRICH, C. 1908. I. 1925 u. 2012). — Ergebnisse: 1. Das Co zeigt kein oder nur ein äußerst geringes Lösevermögen für S. Die Hochtemp.-Phase wird von Vff. als β -Phase bezeichnet u. besitzt eine mittlere Zus. Co_4S_3 . Sie ist nur oberhalb 787° beständig. Unterhalb dieser Temp. weist sie eutektoiden Zerfall auf in Co u. γ -Phase. Die Verb. Co_4S_3 bildet mit den Komponenten in geringem Maße Mischkristalle. Eine Identifizierung der β -Phase durch Röntgenaufnahmen gelingt nicht. Offenbar ist nach Vff. die Zerfallsgeschwindigkeit der β -Phase so groß, daß die Umwandlung $\beta \rightarrow Co + \gamma$ auch durch Abschrecken nicht genügend unterdrückt werden kann. Die Krystallisationsbedingungen der γ -Phase (Co_6S_5) sind auch viel günstiger als die des metall. Co. Die Temp. der eutekt. Krystallisation Co/β liegt nach Vff. bei 874° (nach FRIEDRICH bei maximal 879°). Die β -Phase ist nur in einem sehr kleinen Konz.-Gebiet beständig, ihre größte Ausdehnung umfaßt 1,3%. — Stöchiometr. zusammengesetztes CoS erscheint nicht homogen. Eine homogene Phase entsteht erst mit mehr S (ca. $CoS_{1,05}$). Diese homogene Phase wird von Vff. als δ -Phase bezeichnet. Der F. des CoS liegt bei $1135 \pm 10^\circ$. Auch gegenüber der δ -Phase sind die Krystallisationsbedingungen der γ -Phase als wesentlich günstiger zu bezeichnen, selbst dann noch, wenn die δ -Phase mengenmäßig überwiegt. Die Abscheidung der δ -Phase erfolgt aus Schmelzen, die 29,3 u. mehr % S enthalten. Bei 928° setzen sich die primär ausgeschiedenen Krystalle der δ -Phase mit Schmelze peritekt. zu β -Mischkristallen um. Bei außerordentlich geringer Abkühlungs- u. Erhitzungsgeschwindigkeit liegt die Temp. der peritekt. Umwandlung noch etwas höher u. stimmt dann mit der von FRIEDRICH angegebenen von 935° überein. — Die γ -Phase entsteht peritekt. aus β -Mischkristallen u. Schmelze bei 832°. Die γ -Phase besitzt prakt. kein Lösevermögen für S. Auch ein Lösevermögen nach der anderen Seite des Zustandsdiagrammes besteht nicht in nennenswerter Menge. Das Co_6S_5 besitzt ein kub. flächenzentriertes Gitter mit $a = 9,924 \text{ \AA}$. Vff. geben zum Schluß noch an, daß das von CAGLIOTI u. ROBERTI (vgl. C. 1932. I. 1987) aufgefundene flächenzentrierte Gitter kub. Symmetrie mit $9,91 \text{ \AA}$ mit dem hier gefundenen nach Lage u. Intensität der Interferenzen ident. ist. Es ist aber dieses Gitter nicht dem nur bei höherer Temp. beständigen Co_4S_3 zuzuschreiben, wie das CAGLIOTI u. ROBERTI getan haben, sondern dem durch seine guten Krystallisationsbedingungen

ausgezeichneten Co_3S_5 . (Z. anorg. allg. Chem. 227. 113—23. 1936. Hannover, Techn. Hochsch. Inst. f. anorgan. Chem.)

E. HOFFMANN.

Ernst Jenckel, *Das Schmelzdiagramm der Borsäureanhydrid- und Natriummethylboratschmelzen*. Das System $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ wird durch Aufnahme von Erhitzungskurven untersucht u. die Ergebnisse durch Aufnahme von Röntgendiagrammen weiter ausgebaut. Das aus den Resultaten gezeichnete Schmelzdiagramm weist folgende Verbb. auf: 1. $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ in einer stabilen u. einer instabilen Form. Es existiert kein Umwandlungspunkt dieser beiden Formen des Tetraborates ineinander. 2. Die Verb. $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, ebenfalls in einer stabilen u. einer instabilen Form. Auch hier zeigt kein Schnittpunkt der beiden Kurvenzüge, daß die eine Form in die andere umgewandelt werden kann. Die instabile Form kann sich aber bei 680° in eine andere umwandeln, die neue Verb. stellt nach Vf. möglicherweise eine dritte Modifikation des Triborates dar. 3. Den Borax, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, u. 4. das Metaborat, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$. — Von den durch den Schnittpunkt zweier Schmelzkurven gegebenen eutekt. oder peritekt. Geraden läßt sich nur eine Gerade bei 738° beobachten, bei der die restliche Schmelze zu Borax erstarrt. Die peritekt. Haltezeit nimmt mit wachsendem Alkaligeh. ab u. verschwindet beim Metaborat. Die Verb. $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ ist in ihrer Zus. durch ein ziemlich steiles Maximum festgelegt, dagegen ist die Zus. der Verb. $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ aus dem sehr flachen Maximum nur angedeutet zu entnehmen. — Der F. des $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ liegt bei 742° . Die Verb. $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ schm. bei 796° . Das Metaborat, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, erstarrt bei 974° . — Die Krystallisation der Schmelzen mit der Zus. von Metaborat bis zum Borax erfolgt sehr leicht, diejenige vom Borax bis zum Tetraborat dagegen nur langsam u. träge. — Bei Temp. von $50\text{--}100^\circ$ unterhalb der verschiedenen FF. krystallisieren die Schmelzen in Form von Sphärolithen aus sehr feinen Nadeln. Bei tieferen Temp. ist nach der Krystallisation keinerlei Struktur zu erkennen. Vf. glaubt aber, daß es sich um zahlreiche, sehr feine Sphärolithe handelt. Bei höheren Temp. verbreitern sich die Krystallnadeln, jedoch ohne daß das Ganze den Charakter eines Sphärolithen verliert. Nur das Metaborat krystallisiert in parallelen Stäbchenbündeln. — Eine Kennzeichnung der Krystallarten nach dem äußeren Aussehen ist in den alkalischen Schmelzen unmöglich, in den alkalireicheren sehr schwierig. Nach hinreichend langem Glühen 100° unterhalb des F. entstehen schließlich immer die stabilen Krystallarten. — Die Röntgendiagramme zeigen eine verhältnismäßig starke diffuse Grundschwärzung, veranlaßt durch die Ggw. des B. — Die D. des Borax = 2,279 bei 25° ist geringer als die des Gases. (Z. anorg. allg. Chem. 227. 214—20. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

E. HOFFMANN.

C. Kröger und K. W. Ilner, *Über die Systeme Alkalioxyd-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂*. VI. *Die Gleichgewichte im System CaO-SiO₂-CO₂*. (V. vgl. C. 1936. I. 3810.) Oberhalb 1000° bilden $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Gemische primär $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Die Einw. von CaCO_3 auf SiO_2 beginnt bereits bei $600\text{--}650^\circ$ u. führt ebenfalls primär zum Orthosilicat. Inwieweit bei diesen Temp. jedoch schon die Dissoziation von CaCO_3 mitspielt, sodaß doch nur eine Einw. von CaO auf SiO_2 vorliegt, wurde zunächst untersucht. Die Dissoziationsdrucke wurden in Übereinstimmung mit den Literaturangaben gefunden. Da Orthosilicat neben Carbonat noch bei $800\text{--}900^\circ$ beständig ist, wurden die Dissoziationsdrucke durch Beimischung von Orthosilicat nicht beeinflusst. Bei Beimischung von $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ liegen die Drucke bereits merklich höher als bei CaCO_3 . Bei Carbonatumsatz $> 50\%$ nehmen die Drucke stark ab (840°). Vf. deutet dies durch Verb.-Bldg., $[2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaCO}_3]$. — Wurde Orthosilicat bei 830° einem CO_2 -Druck von 597 mm ausgesetzt, so trat $\sim 17\%$ Carbonatbldg. auf, entsprechend der Gleichung I

$$2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3.$$

Bei mehrfacher Absorption konnte der Carbonatgeh. bis auf 59% gebracht werden. Bei höheren Sättigungsdrucken des Silicats macht die CO_2 -Aufnahme halt wegen der Inhomogenität des entstehenden Körpers. — Nach HÜTTIG u. ROSENKRANTZ (vgl. C. 1929. II. 2715) weist ein Gemisch von Quarz u. CaCO_3 bei ca. 650° wesentlich höhere Drucke auf, als sie dem reinen CaCO_3 entsprechen. Diese Drucke sind nur durch direkte Einw. der Verb. aufeinander erklärbar. Vf. untersucht nun Quarz- CaCO_3 -Gemische, 2:1, 1:1 u. 1:2, bzgl. ihrer CO_2 -Drucke. Beim Gemisch 1:1 wurden schon bei ca. 500° sprunghafte Druckerhöhungen bemerkt. Bei Temp.-Erniedrigung oder Druckerhöhung wurde wieder CO_2 aufgenommen. (Ein zweiter Vers. wies etwas andere Verhältnisse auf, die Vf. auf An- oder Abwesenheit von Spuren H_2O zurückführen.) Beim Verhältnis 2:1 erreichen bis zu 12% ig. Umsatz die Drucke dieselben Werte, nehmen bei weiterem Umsatz da-

gegen stark ab. Beim Verhältnis 1:2 stimmen die Drucke nur bis zu 4⁰/₁₀ig. Umsatz überein. Die Rk. ist also stark vom Mischungsverhältnis abhängig. Beim Verhältnis 1:1 u. 2:1 tritt Metasilicatbildung ein. Bei 1:2 tritt zunächst Orthosilicatbildung ein nach II: $2 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{CO}_2$. Bei 700° reagiert das instabile Orthosilicat mit SiO_2 weiter nach III: $\text{SiO}_2 + 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{CaSiO}_3$. Bei diesen Temp. wird das entstehende Metasilicat jedoch bereits abgefangen nach IV: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{CaSiO}_3 \rightleftharpoons 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$. — Um diesen Mechanismus zu prüfen, wurde die Einw. von CaSiO_3 auf CaCO_3 eingehend studiert. Die Drucke stellen sich gleichmäßig ein, jedoch äußerst langsam (300—500 Stdn.). Gleichung IV wird bestätigt gefunden als Summengleichung für a) $\text{CaCO}_3 + \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ u. b) $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaSiO}_3 \rightarrow 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, wofür die geringe Rk.-Geschwindigkeit ebenfalls spricht. — Es wird ferner die CO_2 -Aufnahme von $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ gemessen. Es wird ein Verh. festgestellt, das ganz dem von Orthosilicat + $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ entspricht. Bei längerer CO_2 -Einw. (insgesamt 1628 Stdn. bei 645 über 685 → 655°) wurde eine Carbonatbildung von ~20% festgestellt. Die Verhältnisse entsprechen den bei 2CaSiO_3 mit 1CaCO_3 beobachteten. — Bei Einw. von SiO_2 auf CaCO_3 stellt sich ein stabiles Gleichgewicht ein nach $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$. Dies wurde durch CO_2 -Aufnahme an CaSiO_3 nachgeprüft, wobei im Verlauf von ca. 2 Monaten eine 5,5⁰/₁₀ig. Bldg. von CaCO_3 festgestellt werden konnte. — Beim Zusammenfassen der Gleichungen als Phasengleichungen ist die Existenz eines Fünferpunktes wahrscheinlich gemacht mit den Phasen $[\text{SiO}_2]_Q$, $[\text{CaCO}_3]$, $[\text{CaSiO}_3]_{\text{MKR}}$, $[3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2]$ u. (CO_2) . Bei der natürlichen Kalkstein-Silicatumwandlung sind ähnliche Zustandsänderungen, wie sie in dem p-t-Diagramm gegeben werden, zu erwarten. Die Wärmetönungen der Rkk. wurde zu 28—36 KCal im Gebiet von 415—890° berechnet. (Z. anorg. allg. Chem. 229. 197—224. 27/10. 1936. Breslau, Univ. u. Techn. Hochsch. Inst. f. chem. Technologie.)

MECKBACH.

H. von Halban und H. Eisner, *Zur Kinetik schnellverlaufender Reaktionen. II. Jodstärke*. (I. vgl. C. 1935. II. 1823.) Vff. bestimmen mittels der Strömungsmethode die Geschwindigkeit der Entfärbung von Jodstärke durch Thiosulfat u. Sulfid unter verschiedenen Bedingungen. Die Vers.-Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Annahme, daß bei 25° der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Rk. zwischen freiem Jod u. dem Red.-Mittel ist, während der Zerfall der Jodstärke unmeßbar schnell erfolgt. Bei tieferer Temp. nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Jodstärke ab u. wird bei 5° etwa von der gleichen Größenordnung wie die der Rk. zwischen Thiosulfat u. Jod. Aus der Temp.-Abhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit von Jod durch Thiosulfat läßt sich die Aktivierungswärme zu etwa 8 kcal ableiten, durch Berücksichtigung der Temp.-Abhängigkeit des Jodstärkegleichgewichtes dürfte dieser Wert noch etwas kleiner werden. Die Entfärbungsgeschwindigkeit der Jodstärke hängt von ihrem Alter ab; sie ist um so größer, je frischer die Jodstärke ist. Durch Neutralsalze tritt bei Thiosulfat eine Erhöhung der Entfärbungsgeschwindigkeit ein, durch Steigerung der H-Ionenkonz. dagegen eine Erniedrigung. Die Geschwindigkeit der Entfärbung von Jodstärke durch Sulfid bzw. Disulfid nimmt dagegen mit steigender H-Ionenkonz. zu, u. ist geringer als diejenige der Entfärbung durch Thiosulfat. (Helv. chim. Acta 19. 915—27. 1/10. 1936. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

WEIBKE.

A. N. Terenin, *Elementarprozesse bei chemischen Reaktionen*. Vortragsbericht. (Vgl. C. 1933. II. 3655.) (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojuznogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoj i prikladnoj Chimii] 2. Teil 1. 75—79. 1935.)

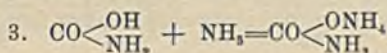
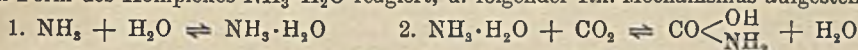
KLEVER.

Richard A. Ogg jr., Henry C. Martin und Philip A. Leighton, *Über die Kinetik der Reaktion zwischen Quecksilber und Halogenen in der Gasphase*. Vff. untersuchen erstmalig die Rk. zwischen gasförmigem Br_2 u. Hg u. studieren die Kinetik dieses Prozesses. Um die Rk. qualitativ zu verfolgen, benutzen Vff. eine früher beschriebene Methode (LEIGHTON u. LEIGHTON, C. 1935. I. 2753). Um die Ordnung der Rk. zu bestimmen, wurde nach der Diffusionsflammenmethode von FROMMER u. POLANYI (C. 1934. II. 2352) gearbeitet. Die Geschwindigkeitskonstante liegt bei 110° zwischen 10^7 (mol/ccm)⁻¹ Sek.⁻¹ u. 10^{-5} (mol/ccm)⁻¹ Sek.⁻¹. Die Rk. scheint keinen wesentlichen Temp.-Koeff. zu haben, da beim raschen Senken der Temp. der Rk.-Zone von 120 auf 50° die Rk. in gleicher Weise verlief. Die obere Grenze der Aktivierungsenergie liegt bei 5 Cal, beträgt aber wahrscheinlich einen Wert nahe bei 0 Cal. Mit Br_2 oder J_2 werden HgBr_2 u. HgJ_2 gebildet. Die Rk. ist erster Ordnung. Von den Gleichungen: $\text{I Hg} + \text{Br}_2 = \text{HgBr} + \text{Br}$; $\text{HgBr} + \text{Br}_2 = \text{HgBr}_2 + \text{Br}$ u. $\text{II Hg} + \text{Br}_2 = \text{HgBr}_2$ kommt

nur II in Frage, da für I eine Aktivierungsenergie von mindestens 19,8 Cal. erforderlich wäre. Daß bei der Assoziationsrk. II nur eine so geringe Aktivierungsenergie erforderlich ist, deuten Vf. durch Auftreten von Dreierstößen mit einem inerten Gas (O_2 oder N_2 aus der Luftfüllung der Rk.-Zelle). Verss., die die Rk. in Konz.-Abhängigkeit des inerten Gases messen, stehen jedoch noch aus. Daß die Rk. nicht nach den Gleichungen I verläuft, wird ferner dadurch wahrscheinlich gemacht, daß in einem H_2 - Cl_2 -Gemisch Hg keine Kettenrk. einzuleiten vermag. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1922—24. 9/10. 1936. California, U. S. A., Stanford Univ.) MECKBACH.

M. W. Poljakow und P. M. Stadnik, *Zur Frage der synthetischen Gewinnung von H_2O_2 aus H_2 + O_2* . (Vgl. C. 1934. II. 2650.) (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 202—06. 1935.) KLEVER.

Takeko Yoshida, *Die Reaktion zwischen Ammoniak und Kohlendioxyd*. Vf. untersucht den Einfluß von H_2O auf die Rk.: $2 NH_3 + CO_2 = CO(NH_2)(ONH_2)$. Die sorgfältig getrockneten Gase reagieren nicht miteinander, u. die Rk. tritt nur in Ggw. von H_2O -Dampf ein. Die Rk., deren Geschwindigkeit bei -33 , -22 , 0 , $18,8$ u. $20,2^0$ manometr. gemessen wird (Anfangsdruck des Gasgemisches: 100 — 150 mm), verläuft nach 2. Ordnung, u. hat einen negativen Temp.-Koeff. Es wird angenommen, daß das H_2O in Form des Komplexes $NH_3 \cdot H_2O$ reagiert, u. folgender Rk.-Mechanismus aufgestellt:



Rk. 2 ist vermutlich diejenige, welche die Geschwindigkeit der Gesamtrk. bestimmt. Die Ergebnisse der Diskussion dieses Rk.-Mechanismus stehen im Einklang mit der Deutung des Aktivierungsvorganges von LONDON (C. 1930. I. 1738). — Die Rk. wird durch die Gefäßwände u. inerte Gase stark beeinflusst. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 12. 191—94. Juli 1936. Kyoto, Imperial Univ., Chemical Inst. [Orig.: engl.]) GEHLEN.

F. M. Schemjakin, *Das Problem der Periodizität und der Oberflächenerscheinungen*. Kurze Übersicht. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 233—34. 1935.) KLEVER.

Max Bodenstern und Gerhard Büttner, *Über den Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1935. II. 2624 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 475—94. 1934. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst., Porz a. Rh.) GEHLEN.

Ernest Baumgardt, *Die Ultraschallwellen in der Chemie*. Industrielle und wissenschaftliche Anwendungen. Zusammenfassende Darst. Behandelt werden: Abhängigkeit des Öffnungswinkels δ eines Schallstrahlenbündels von der Schallwellenlänge λ ($\sin \delta = 1,22 \lambda/d$, worin d = Durchmesser der scheibenförmigen Schallquelle), Energiedichte von Ultraschallwellen (= UW), Erzeugung der UW, wobei speziell auf die Verwendung des Piezoquarzes eingegangen wird (Grundfrequenz u. Druckamplitude des Quarzes), Gesetze der Ausbreitung der UW (z. B. Reflexionsvermögen, günstigste Dicke für Durchlässigkeit), Absorption von UW, Messung der UW-Energie, Messung der UW-Geschwindigkeit, mechan. u. therm. Effekte, Anwendung der UW auf Emulsionen (speziell auf photograph. Emulsionen), Depolymerisation (z. B. von Dextrin), Einfluß von gel. Gasen, Aktivierung chem. Rkk., Koagulation, Einw. auf metallurg. Vorgänge, biolog. Erscheinungen, Lichtbeugung durch UW, Best. von Inhomogenitäten in Festkörpern mittels UW, Messung des Kompressibilitätskoeff., Messung von hohen Rk.-Geschwindigkeiten (speziell in Gasen u. Gasgemischen). (Chim. et Ind. 36. 686—95. Okt. 1936.) FUCHS.

S. Rytov, *Über die Lichtbeugung durch Ultraschallwellen*. (Vgl. C. 1936. I. 4669.) Auf die Mängel der RAMAN-NATHSchen Theorie der Lichtbeugung durch Ultraschallwellen wird kurz eingegangen. Diese Theorie ist nur dann anwendbar, wenn $\lambda^2 \gg l \lambda_0$, worin λ = Schallwellenlänge, λ_0 = Lichtwellenlänge, l = Schichtdicke des Mediums (vgl. auch l. c.). Indem Vf. die RAMAN-NATHSche Annahme einer Konstanz der Lichtamplitude im beschallten Medium fallen läßt, gelangt er zu Beziehungen für die Abhängigkeit der jeweiligen Amplitude u. Phase von l , λ u. λ_0 . Auf die im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren allgemeinere Gültigkeit dieser Beziehungen wird

hingewiesen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936. II. 229—33. 1936. Moskau, Inst. de Physique de l'Académie des Sciences de l'URSS. Labor. d'optique.) FUCHS.

R. Bär, *Über den Nachweis der Chladni-Figuren schwingender Piezoquarze mit Hilfe der Lichtbeugung an Ultraschallwellen.* (Vgl. C. 1936. II. 2285.) Schwingende Piezoquarze zeigen im allgemeinen CHLADNISCHE Klangfiguren; daher sind die von ihnen ausgesandten Schallwellen nicht eben, sondern haben eine gewisse regelmäßige Struktur aufgeprägt. Das sich dadurch vor dem schwingenden Quarz ausbildende Raumgitter wird mit Hilfe der Lichtbeugung durch Verwendung charakterist. Beugungserscheinungen (Lochblende statt Spalt, Grundfrequenz des Quarzes 7490 kHz, als Fl. dient Xylol) oder durch Abbildung des Raumgitters (Ausblenden des nicht gebeugten Lichtes, Aufnahmen für quadrat. u. kreisförmige Quarze verschiedener Dicke) oder durch stroboskop. Aufnahme fortschreitender Wellen nachgewiesen. (Helv. physica Acta 9. 617—25. 1936. Zürich, Univ., Physik. Inst.) FUCHS.

L. W. Nikitin, *Akustisch-elektrochemische Erscheinungen.* II. (I. vgl. C. 1935. II. 3070.) Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 267 referierten Arbeit. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936. II. 67—69.) KLEVER.

E. N. da C. Andrade, *The New chemistry.* London: Bell 1936. (58 S.) 3 s. 6 d.

A. Bouzat, *Chimie général.* Paris: A. Colin 1936. (224 S.) 12 fr.

R. H. Griffith, *The mechanism of contact catalysis.* London: Oxford U. P. 1936. (219 S.) 15 s.

Erich Lehmann, *Chemisches Praktikum für Studierende der Landwirtschaft, der Tierheilkunde, des Gartenbaues und der landwirtschaftlichen Gewerbe.* Berlin: Parey 1937. (VIII, 144 S.) gr. 8°. M. 5.80.

A₁. Aufbau der Materie.

S. R. Milner, *Über Wellenmatrizen und einige Eigenschaften der Wellengleichung.* Vf. erörtert die Möglichkeit, die Matrizen α , die bei der von DIRAC durchgeführten Linearisierung der Wellengleichung benötigt werden, u. dort der Beziehung $\alpha_i \alpha_k = -\alpha_k \alpha_i$ genügen, durch $\alpha_i^{-1} \alpha_k = -\alpha_k^{-1} \alpha_i$ zu definieren. Mit Hilfe der so gewonnenen Matrizen lassen sich die Lsgg. der DIRAC-Gleichung in ihrer allgemeinen Form besser übersehen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 157. 1—27. 1/10. 1936. Sheffield, Univ.) HENNEBERG.

Richard A. Beth, *Experimenteller Nachweis und Bestimmung des Drehmomentes des Lichtes.* (Vgl. C. 1936. I. 1794.) Vf. zeigt zunächst, daß auf Grund der elektromagnet. Theorie eine doppelbrechende Platte durch ein auffallendes polarisiertes Strahlenbündel ein Drehmoment erfährt. Zu demselben Resultat führt die Quantentheorie, wenn man jedem Lichtquant bei links bzw. rechts zirkular polarisiertem Licht im Vakuum ein Drehmoment $+ \hbar$ bzw. $-\hbar$ zuschreibt. Die experimentelle Anordnung, mit der der Nachweis dieses Effektes gelingt, wird ausführlich beschrieben. Durch eine an einem feinen Quarzfaden aufgehängte Quarzplatte wird polarisiertes Licht geschickt u. die Ablenkung der Platte wird gemessen. 120 Messungen, unabhängig von zwei Beobachtern ausgeführt, zeigen, daß Größe u. Vorzeichen des Effektes mit der Theorie übereinstimmt. Auch die Abhängigkeit von der Intensität des Lichtes, vom Azimut der Polarisationsebene u. der Lage der Platte entspricht der Theorie. (Physic. Rev. [2] 50. 115—25. 15/7. 1936. Princeton, Univ., Polytechn. Inst. Worcester u. Palmer Phys. Inst.) GÖSSLER.

J. J. Placinteanu, *Über die Gleichung des Photons.* Vf. faßt das Photon als Verb. eines Elektrons u. eines Positrons auf. Ein solches Photon kann nur in Anwesenheit eines dritten Teilchens, z. B. eines Kerns, entstehen. Die Wellengleichung des Photons wird aufgestellt u. seine Eigg. untersucht. Die Ergebnisse zeigen einige neue Eigg., die einige Schwierigkeiten der DE BROGLIESchen Theorie vermeiden u. über diese noch hinausgehen. (J. Physique Radium [7] 7. 127—32. 1936.) GÖSSLER.

Paul Soleillet, *Anwendung der Theorie der Kohärenz der Schwingungen.* Vf. berechnet die Polarisation der Hg-Linien 4046, 4358 u. 5461 Å, die durch stufenweise Fluoreszenz angeregt werden. Als anregende Linien dienen 2537 u. 4358 Å. Man erhält verschiedene Ergebnisse, die davon abhängen, ob die Hyperfeinstruktur berücksichtigt wird oder nicht. Alle Koeff. werden angegeben, so daß die Polarisationsverhältnisse bei beliebiger Anregung berechnet werden können. Weiter wird die Depolarisation in Abhängigkeit vom Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung berechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1167—68. 1936.) GÖSSLER.

Al. Proca, *Über die Wellentheorie der positiven und negativen Elektronen*. Ausführliche Darst. der in C. 1936. II. 14 gegebenen Berichte. (J. Physique Radium [7] 7. 347—53. Aug. 1936. Paris, Inst. HENRI POINCARÉ.) HENNEBERG.

Alexandre Proca, *Über Photonen und Teilchen „reiner Ladung“*. In der vom Vf. entwickelten Theorie (vgl. vorst. Ref.) entsprechen einem gegebenen Zustand (stets positiver) Energie zwei durch das Vorzeichen der Ladung unterschiedene Fälle. Ist die Ladung Null, so fallen diese beiden Möglichkeiten zusammen. Die Ladungsdichte, die einem durch eine Wellenfunktion ψ dargestellten Zustand entspricht, kann Null werden, entweder wenn $e = 0$ ist (Neutrino), oder aber wenn $e \neq 0$ u. ψ reell ist (Photon). Nimmt man an, daß auch für das Photon die $M. m = 0$ ist, so gelangt man zu einem Modell des Photons, bestehend aus zwei masselosen, aber geladenen Teilchen mit gleicher positiver Energie, gleicher Bewegungsgröße, gleichem Spin, aber entgegengesetzter Ladung. Ein solches Photon setzt sich also nicht aus Neutrinos, sondern aus Teilchen „reiner Ladung“ zusammen. Während eine auf dieser Vorstellung aufbauende Theorie des Photons wahrscheinlich zu den gleichen Ergebnissen führen würde wie die von DE BROGLIE, JORDAN, KRONIG, gestattet sie in einfacher Weise die Wrkg. eines elektromagnet. Feldes auf das Licht (eben über diese Ladungen) zu verstehen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 709—11. 19/10. 1936.) HENNEBERG.

* **Paul Funk und Walter Glaser**, *Berechnung elektronenoptischer Konstanten als Eigenwertproblem*. Die Berechnung der elektronenopt. Konstanten wird auf ein Eigenwertproblem zurückgeführt. Es werden Näherungsformeln für die elektronenopt. Konstanten eines allgemeinen Systems angegeben. (Z. Physik 102. 603—10. 26/9. 1936.) BRÜCHE.

H. Boersch, *Über das primäre und sekundäre Bild im Elektronenmikroskop*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 1486.) Die Methodik für Elektronenbeugungsunterss. wird verbessert. Die Folie wird elektronenmkr. auf einem Leuchtschirm abgebildet. Aus diesem Bild wird ein kleiner Bezirk ausgeblendet, das dazugehörige Beugungsdiagramm auf einem zweiten Schirm entworfen. Die Methodik gestattet es, die geometr. Lage des streuenden Bezirks im Folienbild u. damit in der Folie selbst unmittelbar anzugeben u. die Größe dieses Bezirks beliebig klein zu machen. (Ann. Physik [5] 27. 75—80. 1936.) BRÜCHE.

Johannes Hennig, *Eine Teillinse elektrischer Linsensysteme*. Vf. versucht, die elektronenopt. elektr. Linsen nach der Zahl der sie bildenden Elektroden („erzeugenden Flächen“) einzuteilen u. glaubt, diese Zahl mit der der Nullstellen der zweiten Ableitung Φ'' des Achsenpotentials Φ in Zusammenhang bringen zu können. Danach soll sich eine „einfache Linse“ in der Nähe von $\Phi'' = 0$ u. begrenzt von Flächen $\Phi''' = 0$ befinden. Korrigierte Linsensysteme sollen sich aus korrigierten einfachen Linsen zusammensetzen. (Z. Physik 102. 629—32. 25/9. 1936. Berlin-Neukölln.) HENNEBERG.

S. H. Bauer, *Eine analytische Methode zur Interpretation von Elektronenbeugungsaufnahmen von Gasen*. Die Best. der Atomabstände von Gasen geschieht nach einer neuen Methode direkt durch schrittweise Approximation aus den Lagen der Maxima u. Minima auf den Aufnahmen. Der Aufwand an Rechenarbeit ist hierbei geringer als bei den älteren Verf. Die Methode wird auch auf Moleküle übertragen, bei denen Rotation oder starke Oscillationen um eine Bindung auftreten. Beugungsaufnahmen von Propan wurden nach dem neuen Verf. analysiert u. folgende Atomabstände festgestellt: C—C $1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$, C—H $1,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$, C—C—C 114° . (J. chem. Physics 4. 406—12. Juli 1936. California Institute of Technology.) BOERSCH.

A. W. Morosow und A. A. Schebaschew, *Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten langsamer Neutronen in Wasser*. Mit Hilfe einer Anordnung, bei der die durch eine W.-Schicht hindurchgegangenen Neutronen an einer Eisenplatte reflektiert werden, wird der Absorptionskoeff. langsamer Neutronen in W. bestimmt (vgl. BJERGE u. WESTCOTT, C. 1935. II. 2176). Der Wirkungsquerschnitt der Protonen für nichtelast. Zusammenstöße mit Neutronen ergibt sich daraus zu 10^{-25} qcm. — Das Mengenverhältnis langsamer u. schneller Neutronen nach Filtration des Strahles durch 10 cm W. wird annähernd bestimmt. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 6. 324—28. 1936. Leningrad.) STACKELBERG.

C. H. Collie, *Absorption langsamer Neutronen*. Für die Absorption langsamer Neutronen werden 2 Wege angenommen: eine allgemeine Absorption sehr langsamer

* Vgl. S. 48.

Neutronen zusammen mit einer starken spezif. Absorption schneller Neutronen. Zur Erklärung dieser Erscheinung werden weitere Verss. über die Absorption der Neutronen ausgeführt. Die RnBe-Quelle befand sich in einem Pb-Block am Boden eines Rohres aus Paraffinwachs. Zum Nachweis der Neutronen wurde eine Ionisationskammer von $\frac{1}{2}$ cm Tiefe benutzt, die mit BF₃ gefüllt war. Die Kammer befand sich ebenfalls in einem Paraffinwachsgefäß von 2 cm Dicke. Mit der Kammer lassen sich Neutronen über ein großes Geschwindigkeitsgebiet nachweisen. Aus den Ergebnissen läßt sich die Breite u. Lage der Neutronenabsorptionsbanden schätzen. Die Absorptionsbande von Cd liegt im Energiegebiet von 0—1,5 eV; die Ergebnisse stimmen mit einer sehr engen Absorptionsbande (0—0,1 eV) überein. Die Absorptionsbande von In liegt im gleichen Gebiet u. überschneidet teilweise die des Cd. Ein von der spezif. Absorption des Au oder Ag herrührender Effekt konnte nicht gefunden werden, so daß angenommen wird, daß er nicht in dem untersuchten Bereich liegt. (Nature, London 137. 614. 1936. Oxford, Clarendon Lab.)

G. SCHMIDT.

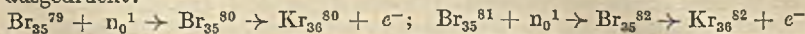
V. Fomin, F. G. Houtermans, A. I. Leipunsky, L. B. Rusinow und L. W. Schubnikow, *Neutronenabsorption des Bors und Cadmiums bei niedrigen Temperaturen*. Vff. bestimmen den Temp.-Einfluß auf die Neutronenabsorption in der FERMISCHEN C-Gruppe durch B u. Cd unter Verwendung der 2,3 Min. Ag-Aktivität als Detektor. Absorptionskurven wurden aufgenommen mit Detektor, Strahlenquelle u. Absorber bei Zimmertemp. im Mittelpunkt eines großen Gefäßes, das fl. H₂ oder W. enthielt. Das Verhältnis der Dicke, das bei verschiedenen Temp. gleiche Absorption ergab, war nahezu unabhängig von der Absorption selbst; es betrug $1,65 \pm 0,20$ für B u. $1,4 \pm 0,25$ für Cd. Der aus dem $1/\nu$ -Gesetz der Absorption erwartete Wert ist 3,84. Verss. über die Cd-Absorption in Paraffin, das durch fl. N₂ abgekühlt wurde, lieferten für das obige Dickenverhältnis einen Wert von weniger als 1,1. Aus den Verss. kann geschlossen werden, daß die Absorptionskurve von Cd selektiven Charakter besitzt, obgleich ein Vergleich mit 20,4° K ergibt, daß eine Zunahme des Wirkungsquerschnittes bei den niedrigsten Energien besteht. Die Ergebnisse mit B können nicht durch die Annahme eines $1/\nu$ -Gesetzes für B sowie für Ag erklärt werden, da es nicht möglich ist, zu entscheiden, ob dieses nicht-von der Abweichung des Ag-Detektors allein vom $1/\nu$ -Gesetz herrührt. (Nature, London 138. 505. 19/9. 1936. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.)

G. SCHMIDT.

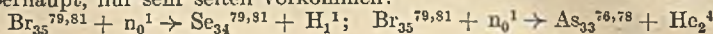
R. Naidu, *Induzierte Radioaktivität von Nickel und Zinn*. Werden Ni- u. Sn-Zähler mit Luft gefüllt u. mit langsamen Neutronen aus einer Rn-Be-Quelle von etwa 100 Millieuries bestrahlt, so wird eine beträchtliche Aktivität mit folgenden Halbwertszeiten gefunden: Ni: 3 Stdn. \pm 10 Min. u. Sn: 8 Min. \pm 2; 18 Min. \pm 2. Mit schnellen Neutronen konnte weder bei Ni noch bei Sn, selbst mit Quellen bis zu 250 Millieuries, eine Aktivität gefunden werden. Zum Vergleich der mit diesen Zählern erhaltenen Aktivitäten mit der eines bekannten akt. Elements wurde ein Rohr aus einer Cu-Ni-Legierung, deren Cu-Geh. etwa 55% betrug, in den Zähler gelegt u. mit langsamen Neutronen bestrahlt. Aus den gemessenen Aktivitäten geht hervor, daß die Aktivitäten von Ni u. Sn in der Größenordnung von nur $\frac{1}{100}$ der sehr stark wasserempfindlichen 5-Min.-Halbwertszeit von Cu liegen. Aus Kontrollmessungen mit 3 verschiedenen Zählern wird festgestellt, daß die 180-Min.-Halbwertszeit des akt. Ni von den Halbwertszeiten der Nachbarlemente Co u. Fe tatsächlich verschieden ist. Im Falle von Sn sind die akt. Isotope wahrscheinlich 112, 122 u. 124 u. ihre kombinierte relative Häufigkeit ist nur 12,3%. Aus der Schätzung der relativen Intensitäten beider Arten von akt. Kernen geht hervor, daß die Aktivität mit der 18-Min.-Halbwertszeit 2-mal so stark ist wie die Aktivität mit der 8-Min.-Halbwertszeit. (Nature, London 137. 578—79. 1936. London, Birkbeck College.)

G. SCHMIDT.

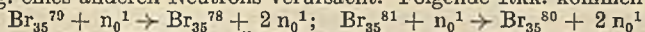
C. H. Johnson und F. T. Hamblin, *Radioaktive Isotope von Brom*. Die Kernumwandlungen für die beiden instabilen Br-Isotope, die durch die Halbwertszeiten von 18 Min. u. 4,2 Stdn. gekennzeichnet sind, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Die Isotope 80 u. 82 von Kr sind n. Bestandteile des Elements. Wird reines fl. Br Neutronen für eine Woche ausgesetzt, so wird eine Aktivität mit einer Halbwertszeit von etwa 24 Stdn. erhalten. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß folgende Rkk., wenn überhaupt, nur sehr selten vorkommen:



Se u. As zeigen keine Aktivität mit langer Halbwertszeit. Hieraus folgt, daß As_{33}^{76} als Quelle der 24-Stdn.-Aktivität nicht in Frage kommt. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Aktivität von einem anderen radioakt. Br-Isotop oder einem angeregten Br-Kern herrührt, wird durch die Tatsache bestärkt, daß es nicht gelungen ist, die 24-Stdn.-Halbwertszeit von den beiden anderen zu trennen; alle 3 Aktivitäten sind in nahezu den gleichen relativen Verhältnissen unabhängig von der Form des Br beobachtet worden. Zur Erklärung des experimentellen Befundes, wonach die Anzahl der erkennbaren Halbwertszeiten die Zahl der Isotope im natürlichen Element übersteigt, werden mehrere Annahmen aufgestellt. Die Halbwertszeiten lassen sich oft nur sehr schwer genau bestimmen u. können sogar ein Gemisch von 2 oder mehreren Halbwertszeiten sein. Wenn nur 3 charakterist. Halbwertszeiten von Br vorhanden sind, so ist die einfachste Erklärung, daß ein Neutron entweder absorbiert wird oder die Auslg. eines anderen Neutrons verursacht. Folgende Rkk. kommen hier in Frage:



Schließlich wird der Effekt der Änderung der relativen Konz. langsamer u. schneller Neutronen untersucht. (Nature, London 138. 504. 19/9. 1936. Bristol, Univ.) G. SCHMI.

L. Jackson Laslett, *Eine Positronenaktivität langer Halbwertszeit*. Die von FRISCH (C. 1935. II. 3888) in F durch α -Teilchenbeschießung beobachtete Positronenaktivität langer Halbwertszeit ist dem Na^{22} zugeschrieben worden. Eine gleiche Aktivität wird in Mg nach Beschießung mit $5 \cdot 10^6$ eV Deutonen gefunden. Diese kann der Rk. $Mg^{24} + D^2 \rightarrow Na^{22} + He^4$ zugeschrieben werden. Die Halbwertszeit kann zu 9 Monaten u. die obere Grenze für die Positronenenergie zu $0,4 \cdot 10^8$ eV angenommen werden. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 3. 10. 1/6. 1936. California, Univ.) G. SCHMIDT.

M. A. Tuve, L. R. Hafstad und O. Dahl, *Die Gleichspannungstechnik für quantitative Untersuchungen zur Kernphysik*. Es wird ein quantitatives Verf. für die Zwecke der Kernphysik unter Benutzung elektrostat. Generatoren entwickelt. Die getroffene Anordnung wird bis zu 1 200 000 V benutzt. Erprobte Konstruktionen einer fokussierenden Vakuumröhre u. eines von Koronaverlusten freien hochohmigen Voltmeters, die auch für den Übergang zu sehr viel höheren Spannungen geeignet sind, werden angegeben, zusammen mit Ergebnissen, aus denen die Brauchbarkeit u. Zuverlässigkeit des Verf. hervorgehen. Zum Schluß wird der Entwurf eines Druck-Kugelgenerators, mit dem dieses Verf. auf Spannungen über 10 000 000 V ausgedehnt werden soll, beschrieben. (Naturwiss. 24. 625—32. 2/10. 1936. Washington.) G. SCHMIDT.

Francisco E. Urondo, *Die Radioaktivität des Untergrundes*. (Vgl. C. 1936. I. 2056.) Auf Grund der Literatur gibt Vf. einen Überblick über den Geh. der Erdrinde an radioakt. Stoffen, den Zusammenhang zwischen der Radioaktivität der Erdrinde u. der geolog. Zeit, Radioaktivität u. Erdwärme, Radioaktivität u. Bergbau, Radioaktivität der Erdrinde u. Luftionisation, eigene u. fremde Messungen der Radioaktivität der unterird. Luft. (Rev. Fac. Quim. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina 4. 112—25. 1936.) R. K. MÜLLER.

Max G. E. Cosyns, *Geomagnetischer Effekt der Höhenstrahlung in der Stratosphäre*. Vf. vergleicht den Breiteneffekt sämtlicher Ionisationsmessungen, die während der beiden letzten Ballonaufstiege (1932—34) ausgeführt worden sind, ohne Berücksichtigung der Höhe. Sämtliche Messungen wurden in Höhen ausgeführt, die Drucken zwischen 70 mm u. 180 mm Hg entsprechen. Es zeigt sich, daß der magnet. Effekt prakt. in allen Höhen der gleiche ist. Die krit. geomagnet. Breite ist etwa 49° ebenso wie am Meerespiegel. Für eine geometr. Breite kleiner als 49° ist die Abnahme in der Größenordnung von 7% pro Grad. Dieses Ergebnis scheint der Annahme zu widersprechen, daß der Mangel an magnet. weichen Komponenten der Höhenstrahlung am Meerespiegel nur von der atmosphär. Absorption herrührt. (Nature, London 137. 616. 1936. Brüssel, Physikal. Labor.) G. SCHMIDT.

J. Clay, *Abnahme der primären Höhenstrahlung in verschiedenen Substanzen*. Die Abnahme der Ionisation durch Höhenstrahlen unter dicken Schichten von Fe u. Pb wird gemessen u. mit Verss. in W. u. Luft verglichen. Aus den Verss. geht hervor, daß das Gleichgewicht zwischen der Primärstrahlung u. den Sekundäreffekten unter Schichten von mehr als 400 g pro qcm erreicht wird. Unter solchen Schichten ist die Abnahme in Pb, Fe u. W. der D. proportional, was für die Teilchennatur der primären Strahlung spricht. Der Koeff. beträgt 0,00044 pro g/qcm. In der Atmosphäre ist der Massenoeff. der Abnahme etwa 10-mal größer. Dieses bedeutet, daß 2 unabhängige Arten von Primärstrahlen vorhanden sind. Beide Arten von Primärstrahlen erzeugen

Schauer. Zur Erklärung der Abnahme in W.-Schichten in verschiedenen magnet. Breiten wird angenommen, daß die harte Komponente aus Protonen u. die weiche Komponente aus Elektronen besteht. Die zur Durchdringung der Atmosphäre erforderliche Energie ergibt sich zu etwa $4 \cdot 10^9$ eV für Protonen u. zu etwa 10^{10} eV für Elektronen. (Physica 3. 332—40. Mai 1936. Amsterdam.) G. SCHMIDT.

Elmer Dershem, *Der Einfluß des Einfallswinkels auf die relativen Intensitäten von Röntgenlinien bei Strichgittern*. Mit einem Strichgitter von 600 Strichen pro mm werden die L-Spektren von Ni, Cu u. Fe aufgenommen u. photometriert. Das Intensitätsverhältnis der Linien hängt sehr stark vom Einfallswinkel ab; z. B. ändert sich bei Ni das Verhältnis von $L_{\alpha_1,2}$ zu L_1 von 3 : 1 bis 1 : 3 bei einer Änderung des Glanzwinkels von $3^0 1'$ bis $3^0 5'$. Im allgemeinen wachsen die relativen Intensitäten der größeren Wellenlängen mit dem Winkel. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. No. 7. 19. 12/12. 1935. Chicago, Univ.) BÜSSEM.

Karl Seiler, *Zur atomaren Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen nach der relativistischen Wellenmechanik von Dirac. I. Vf.* behandelt auf Grund der DIRAC-Gleichung, also unter Berücksichtigung der Relativitäts- u. Spineffekte, die kohärente Streuung u. Photoabsorption einer auf ein freies Atom auffallenden Lichtwelle. Die bisher gefundene große Abweichung der gemessenen Absorptionskoeff. an der K-Kante von den berechneten kann nunmehr quantitativ befriedigend als relativist. Effekt verstanden werden. Der Verlauf des Photoabsorptionskoeff. in Abhängigkeit von der Frequenz des eingestrahnten Lichtes stimmt mit den experimentellen Schwächungsmessungen bei leichten bis mittelschweren (X) Elementen befriedigend überein. (Ann. Physik [5] 27. 329—72. Okt. 1936. Breslau, Inst. f. theoret. Physik.) HENNEBERG.

H. M. O'Bryan, *Struktur der extrem weichen Röntgenstrahlabsorption von festen Körpern*. Vf. untersucht die Struktur der Absorption verschiedener Metalle u. Verb. mit einem Vakuumspektrographen im Gebiet von 170—500 Å. Die Metallschichten werden auf eine dünne Celluloidfolie aufgedampft. Bei Li findet Vf. zu der bereits bekannten Bande bei 213 Å eine neue Bande bei 196 Å. LiCl zeigt bei 204 Å u. bei 192 Å zwei sehr scharfe Banden. Die übrigen Li-Verb. zeigen ähnliche Absorptionsbanden in demselben Gebiet. Die Na-Verb. zeigen dagegen nur eine Hauptbande bei 372 Å. Die Breite dieser Banden, die von dem Alkalium im Krystall herrühren, zeigen dieselben Werte wie sie aus den Vers. von HILSCH u. POHL gefunden wurden. (Physic. Rev. [2] 49. 944. 15/6. 1936. Harvard Univ.) GÖSSLER.

John C. MacDonald, *Einflüsse der chemischen Bindung auf die K_{β} -Linien von 26 Fe — 30 Zn*. Vf. untersucht mit einem JOHANSSONschen Spektrographen die K_{β} -Linien von 26 Fe bis 30 Zn in den S-Verb. dieser Metalle. Untersucht wurden folgende Verb.: FeS₂, CoS, NiS, Cu₂S u. ZnS. Die einzigen Linien, die eine Verschiebung gegenüber den Spektren der reinen Metalle zeigen, sind die K_{β_5} -Linien von Fe u. Ni. Die Berechnung des zweiten Ionisationspotentials von Cu nach der PAULINGschen Theorie ergibt einen viel zu hohen Wert (42,7 V an Stelle von 20 V). Die Termwerte der äußersten Elektronen von 26 Fe — 30 Zn in ihren S-Verb. geben Werte, die für Fe, Co u. Ni zu groß sind, während sie für Cu u. Zn annähernd übereinstimmen. (Physic. Rev. [2] 50. 694—700. 31/10. 1936. Minnesota, Univ.) GÖSSLER.

Yvette Couchois, *Beobachtung und Messung von L_{α} -Satelliten der Elemente 72, 73, 75, 83 und 92*. Mit einem Spektrographen mit gekrümmtem Quarzkrystall (40 cm Durchmesser, Dispersion 5 X.E./mm) wurden die α^z -, α^t u. α' -Satelliten von U, Th, Bi, Re, Ta u. Hf gemessen (Bezeichnung nach RICHTMYER-KAUFMAN). Die λ -Werte für α^z , α^t u. α' sind: U: 904,7₂, 905,6₅, 907,0₁. Th: 950,0₅, 950,79, 952,30. Bi: 1136,8₅, 1138,2₀, 1139,5₀. Re: 1424,0₈, 1426,7₅, 1427,3₅. Ta: 1512,8₅, 1515,7₂, 1516,0₁. Hf: 1560,1₁, 1562,9₆. Dieser Werte Wert für α' sowohl wie für α^z , α^t scheint komplex zu sein. Die Auffindung dieser Linien für die Elemente Hf u. Ta zwingt dazu, die Theorien abzuändern, die sich gerade auf die Abwesenheit dieser Linien für die Elemente 53—74 stützen. (Vgl. COSTER u. KRONIG, C. 1935. I. 2135.) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 2068—69. 22/6. 1936.) BÜSSEM.

* **Hans Kopfermann**, *Hyperfeinstruktur und Isotopie*. (Vgl. C. 1936. II. 1843.) Vf. berichtet an Hand zahlreicher Beispiele über die Zusammenhänge zwischen der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien von Atomen u. der Isotopie. Vf. zeigt, daß es möglich ist, auf Grund von Hyperfeinstrukturmessungen quantitative Aussagen über Isotopenmassen u. -mischungsverhältnisse zu machen. Während aber die Best. der

*) Spekt. u. a. opt. Eigg. organ. Verb. vgl. S. 49, 52, 101.

Massenzahlen auf diesem Wege relativ unsicher ist (der Massendefekt bleibt unbestimmt), läßt sich das Mischungsverhältnis der Isotopen nach dieser opt. Methode in günstigen Fällen mit derselben Genauigkeit ermitteln wie nach der Methode der Massenspektroskopie. In verschiedenen Hinsichten ist die erste Methode der zweiten sogar überlegen. (Naturwiss. 24. 561—67. 4/9. 1936. Berlin.) ZEISE.

V. I. Černiajev, I. A. Khvostikov und K. B. Panschin, *Die Energieverteilung im Nachthimmelspektrum bei verschiedenen Nachtstunden*. Vff. bestimmen die Energieverteilung des Nachthimmelspektrums durch photometr. Vergleich mit der bekannten Energieverteilung einer Standardlampe. Die Messungen werden im Bereich von 4550 bis 5900 Å zu verschiedenen Nachtstunden ausgeführt. Für die Energie der Himmelsstrahlung im Bereich 4550—5900 Å, gemessen in erg/sec qcm, ergibt sich für die einzelnen Stunden der Nacht:

	E (erg/sec cm ²)		E (erg/sec cm ²)
10 ³⁰ h	$1,14 \times 10^{-3}$	1 ⁴⁰ h	$1,68 \times 10^{-3}$
11 ⁴⁰ h	$1,17 \times 10^{-3}$	2 ⁴⁰ h	$1,63 \times 10^{-3}$
0 ⁵⁵ h	$1,72 \times 10^{-3}$		

Aus den Intensitätskurven, die von der Wellenlänge abhängig sind, geht hervor, daß in den oberen Atmosphärenschichten während der ganzen Nacht gestreutes Sonnenlicht vorhanden ist. Die Intensitätskurven zeigen für die Wellenlängen 4550 u. 4700 Å um Mitternacht ein schwaches Minimum, für die Wellenlängen 5300, 5450 u. 5600 Å dagegen ein ausgeprägtes Maximum. Es gelingt nun, das Nachthimmelleuchten, das gestreute Licht u. das Sternenlicht voneinander zu trennen. Der Energieanteil der einzelnen Leuchterscheinungen im Gebiet von 4550—5900 Å während der einzelnen Nachtstunden ist folgender:

	Nachthimmelleuchten	Sternlicht	Diffuses Licht
10 ³⁰ h	$4,0 \times 10^{-4}$ (35%)	$3,8 \times 10^{-4}$ (33%)	$3,6 \times 10^{-4}$ (32%)
0 ⁵⁵ h	$10,4 \times 10^{-4}$ (60%)	$3,7 \times 10^{-4}$ (22%)	$3,04 \times 10^{-4}$ (18%)
2 ⁴⁰ h	$7,6 \times 10^{-4}$ (46,6%)	$3,8 \times 10^{-4}$ (23,4%)	$4,9 \times 10^{-4}$ (30%)

Alle Werte in erg/sec qcm. Zum Schluß werden noch die Absolutwerte der Intensität der grünen Linie 5577 Å angegeben. (J. Physique Radium [7] 7. 149—52. 1936. Leningrad, Opt. Inst.) GÖSSLER.

Jean Cabannes und Jean Dufay, *Kann man bestimmte Linien des Nachthimmels durch die Schumann-Runge-Banden des Sauerstoffmoleküls identifizieren?* KAPLAN vermutet, daß in den Spektren des Nachthimmels, die von den Vff. aufgenommen sind, die SCHUMANN-RUNGE-Banden des O₂ enthalten sind. Vff. diskutieren nun ausführlich diese Möglichkeiten. Dabei zeigt sich, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den möglichen SCHUMANN-RUNGE-Banden des Nachthimmels u. bestimmten Linien der Spektren der Vff. besteht. Folgende Linien kommen hierfür in Frage: 3872, 4127, 4371, 4407, 4457, 4514, 4675, 4707, 4711, 4816, 4823 u. 4904 Å. Es besteht also sehr wohl die Möglichkeit, daß im Nachthimmelspektrum die SCHUMANN-RUNGE-Banden vorhanden sind. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202. 365—67. 1936.) GÖSSLER.

Lewi Herman und Renée Herman-Montagne, *Absorptionskoeffizienten der Sauerstoffbanden 4774, 5770 und 6290 Å*. Vff. untersuchen die Absorptionskoeff. der O₂-Banden bei 4774, 5770 u. 6290 Å für verschiedene Drucke (4—12 kg/qcm). Die Banden 4774 u. 5770 Å sind nach Violett, die Bande 6290 Å nach Rot abgeschattiert. Die Absorption ist dem Quadrat des Druckes proportional. In einer Tabelle werden die Absorptionskoeff. k_2 für die drei Banden in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202. 2064—66. 22/6. 1936.) GÖSSLER.

A. Jakowlewa und V. Kondratjew, *Die Struktur des ultravioletten Absorptionsspektrums von Ozon*. Es gelingt den Vff., die Beobachtungen des O₃-Spektrums durch Verlängerung des Lichtweges auf 3 m u. durch Erhöhung der O₃-Konz. bis zur Wellenlänge 3690 Å zu ergänzen. Auf Grund der sehr genauen Messungen der Bandenköpfe im Spektralbereich von 3690—3150 Å wurde folgende Bandenformel aufgestellt:

$$\nu = 28\,447 + 636,3 \nu_1' - 16,0 \nu_1'^2 - 0,33 \nu_1'^3 + 351,7 \nu_2' - 4,5 \nu_2'^2 - 0,17 \nu_2'^3 - 12,0 \nu_1' \nu_2' - 1,5 \nu_1'^2 \nu_2' - 0,5 \nu_1' \nu_2'^2 - 1058 \nu'' + 11,5 \nu''^2$$

Für die Dissoziationsenergie des angeregten O₃-Moleküls ergibt sich 0,55 Volt. Die Dissoziationsprod. eines angeregten O₃-Mol. sind O₂' (¹A) u. O' (¹D). Der angeregte Zustand des O₃ ist einfach, desgleichen der Grundzustand. Zum Schluß wird eine Deutung der einzelnen Frequenzen gegeben. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 106—08. 1936. Leningrad, Physikal.-chem. Inst.)

GÖSSLER.

Choong Shin-Piaw, Neue Bandensysteme von Selendioxyd (SeO₂), Selen (Se₂) und Tellur (Te₂) im entfernten Ultraviolett. Vf. untersucht systemat. die Absorptionsspektren von SeO₂, Se₂ u. Te₂ im entfernten UV. Er benutzt 3 verschiedene Spektrographen: einen Quarzflußspatspektrographen (Dispersion 18 Å/mm bei 1840 Å), einen Quarz-FERY-Spektrographen (Dispersion 7 Å/mm bei 2000 Å) u. einen gewöhnlichen Quarzspektrographen (Dispersion 4 Å/mm bei 2260 Å). Vf. findet für SeO₂ zu den bereits bekannten Banden ein drittes Bandensystem, das bei einer Temp. von 200° erscheint u. sich von 2069—2195 Å ausdehnt. Alle Banden sind nach Rot abgeschattiert u. lassen sich durch folgende Formel darstellen:

$$V = 45\,554,0 + [558 \nu' - 0,5 \nu'^2] - [767 \nu'' - 12 \nu''^2]$$

Für Se₂ findet Vf. ein neues Bandensystem, das sich von 1777—1936 Å erstreckt, u. etwa 20 Banden enthält. Die Banden bilden zwei Gruppen, System A u. System B. Letztere zeigen sehr diffuse Bandenköpfe. Die Banden des Systems A sind nach Violett abgeschattiert. Sie lassen sich darstellen durch die Formel:

$$V = 52\,340,0 + [203 \nu' - 0,6 \nu'^2] - [381 \nu'' - 0,3 \nu''^2]$$

Für das System B gilt: $V = 56\,254,0 - 396 \nu'' + 0,2 \nu''^2$. Der untere Zustand der neuen Bandensysteme ist der Grundzustand des Moleküls. Für Te₂ findet Vf. ein neues Absorptionsspektrum zwischen 1975 u. 2495 Å. Dieses läßt sich in 3 Gebiete einteilen: Das erste Gebiet erstreckt sich von 1975—2107 Å u. enthält etwa 30 Banden, das zweite endigt bei 2260 Å u. enthält 20 Banden, das dritte Gebiet, das erst bei höherer Temp. (640°) erscheint, besitzt etwa 30 Banden. Alle Banden sind nach Violett abgeschattiert. Sie lassen sich darstellen durch die Formel:

$$\nu = 49\,567,0 + 190 \nu' - 257 \nu'' + 1,8 \nu''^2$$

Die Schwingungskonstante des unteren Zustandes stimmt mit dem des Hauptsystems überein. Beide Systeme besitzen also einen gemeinsamen unteren Term. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 239—41. 20/7. 1936.)

GÖSSLER.

Boris Rosen, Maurice Désirant und Lucien Neven, Ursprung der breiten Banden in Selen- und Tellurdampf. Bei der Unters. der bekannten Se₂-Banden haben Vf. diffuse Banden auf der langwelligen Seite gefunden. Dieselben Banden werden jetzt auch im Te₂-Spektrum in Absorption bei 1000° erhalten. Vf. deuten diese Banden als Übergänge zwischen einem quasistationären angeregten Zustand u. höher angeregten Schwingungszuständen des n. ¹Σ-Zustandes des Te₂-Mol. Die Dissoziationsenergie des Se₂ berechnet sich zu 1,9 Volt. (Nature, London 137. 498. 1936.)

GÖSSLER.

S. G. Krishnamurty, Neue Terme im Bogenspektrum des Tellurs. Vf. untersucht mit einem Quarzautokollimationsspektrographen u. einem Vakuumgitterspektrographen das Bogenspektrum von Te. Der Bogen zwischen Graphitelektroden, von denen die eine gepulvertes Te-Metall enthält, wird im Gebiet von 5000—1600 Å aufgenommen. Die Ergebnisse der Messungen sind in 4 Tabellen zusammengestellt. Sie stimmen mit dem Mc LENNANSchen Termschema gut überein. 8 neue Terme der 5 d- u. 6 s-Konfiguration wurden gefunden. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 365—73. Sept. 1936. Andra, Univ. Waltair.)

GÖSSLER.

R. Pohlman und H. J. Schumacher, Über die Struktur des Cl₂O-Moleküls. Vf. geben an Hand der Ultratromessungen von BAILEY u. CASSIE (C. 1934. II. 563) für das Spektrum von Cl₂O eine andere Deutung. Die intensivsten Banden bei 14,55 μ u. 15,63 μ, die bisher als getrennt angenommen wurden, sind als eine einzige Grundschwingung des Cl₂O aufzufassen, als eine Doppelbande bei etwa 15,2 μ. Hieraus folgt dann für den Spitzenwinkel des Mol. der Wert 105°, der wesentlich besser übereinstimmt mit dem Wert, den SUTTON u. BROCKWAY (C. 1935. II. 1826) durch Elektroneninterferenz fanden. Vergleicht man noch die Messungen des Cl₂O-Spektrums u. des F₂O-Spektrums, so zeigt sich eine ähnliche Struktur. Die Cl₂O-Bande bei 15,2 μ entspricht derjenigen des F₂O bei 11,5 μ. Beide sind Dublett-paare. Die Cl₂O-Banden bei 10,28 μ u. 8,033 μ entsprechen den F₂O-Banden bei 7,8 μ bzw. 5,75 μ. Ordnet man die Eigenfrequenzen des Cl₂O u. F₂O der Reihe nach einander zu, so zeigt sich, daß das Spektrum von Cl₂O um einen konstanten Faktor (~1,3°) nach längeren Wellen verschoben ist. (Z. Physik

102. 678—83. 25/9. 1936. Berlin, Univ., Physikal.-chem. Inst., u. Frankfurt a. M., Univ.) GÖSSLER.

Michel Duffieux und Léon Grillet, *Eine neue Bande des Stickoxyds*. Vff. untersuchen in einer NO-Gasentladung das Emissionsspektrum von NO u. finden bei 6000 Å eine Bande des NO⁺-Mol. Die Aufnahmen wurden mit einem Gitterspektrographen gemacht (Dispersion 6,6 Å/mm). Um die Lichtstärke des App. zu erhöhen (Öffnung des Kameraobjektivs 1:7) wird vor die Platte eine Zylinderlinse angebracht. Bei einer Spaltbreite von 30 μ sind trotzdem noch Belichtungszeiten von 30 Stdn. nötig. Als Wellennormalen werden Fe- u. Ne-Linien benutzt. Die Bande, deren Nulllinie bei 5998,9 Å liegt, besteht aus P- u. R-Zweigen, die symm. zur Nulllinie liegen. Die einzelnen Linien sind Triplets, die aber nur zum Teil aufgelöst sind. Die Bandenformel lautet:

$$\nu = 166\,69,75 (\pm 0,05) + 3,913 (\pm 0,005) m - 0,008\,07 (\pm 0,0001) m^2$$

wobei m für den P-Zweig von -1 bis -30 u. für den R-Zweig von +1 bis +30 variiert. Das Trägheitsmoment der Bande, abgeleitet aus der Rotationsstruktur, beträgt $14,1 \times 10^{-40}$, entsprechend einem $B_0 = 1,956$. Die Bande wird einem NO⁺-Molekül zugeschrieben. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202. 937—39. 16/3. 1936.) GÖSSLER.

Ny Tsi-Zé und Weng Wen-Po, *Über das Absorptionsspektrum von Kalium*. Vff. untersuchen das Absorptionsspektrum von K mit einem HILGER E 1-Spektrographen u. einem Absorptionsrohr von 80 cm Länge mit Quarzfenstern. Ein H₂-Entladungsrohr (800 mAmp. u. 3000 V) diente als Lichtquelle. Bekanntlich erscheinen neben den Hauptserienlinien eine große Anzahl von Linien u. Banden in Absorption. Vff. haben diese bei einer Temp. von 500—800° untersucht u. teilen die in 4 Serien A, B, C, D eingeteilten Banden in einer Tabelle mit. Bei einer Temp. von 700° wurde weiter zwischen den beiden Linien 4 S — 5 P u. 4 S — 6 P ein Bandensystem gefunden, das bisher unbekannt war. Die Wellenlängen einiger Bandenköpfe werden mitgeteilt. Die Banden sind diffus u. nach Rot abschattiert. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 203. 429—31. 18/8. 1936.) GÖSSLER.

T. Okuda, *Eine schmale kontinuierliche Bande des Kaliums im äußersten Rot*. Vff. untersucht das Absorptionsspektrum von K im äußersten Rot mit einem 1,5-m-Gitter in erster Ordnung. In einem Stahlrohr wurde K-Metall erhitzt u. H₂ von 10 cm Druck hinzugefügt, um ein Beschlagen der Fenster zu verhindern. Bei hoher Temp. tritt eine merkliche Verbreiterung der K-Linien ein. Wird die Temp. weiter gesteigert, so erscheint bei 7220 Å eine schmale kontinuierliche Bande. Es handelt sich offenbar um Polarisationsmolekülbanden des K in der Nähe der Resonanzlinien 7699 u. 7665 Å, wie sie bereits beim Na gefunden wurden. (Nature, London 138. 168. 25/7. 1936.) GÖSSLER.

Ny Tsi-Ze und Ch'en Shang-Y, *Verschiebungen der höheren Glieder der Hauptserie von Rubidium durch Edelgase*. (Vgl. C. 1936. II. 1677.) Mit einem HILGER E 1-Quarzspektrographen untersuchen Vff. die höheren Serienglieder von Rb unter dem Einfluß von He, Ne u. Ar. Das Absorptionsrohr hatte eine Länge von 120 cm, war mit Quarzfenster verschlossen u. befand sich in einem elektr. Ofen. Die Temp. betrug 575° absol., die benutzten Drucke waren 12,75 at für He, 13,59 at für Ne u. 7,12 at für Ar. Durch He u. Ne werden die Rb-Linien nach kurzen Wellenlängen verschoben, durch Ar dagegen nach langen Wellenlängen. Die Verschiebung durch He steigt von Linie zu Linie an, erreicht ein schwaches Maximum bei der Linie 5 S — 12 P u. erreicht bei 5 S — 18 P einen konstanten Wert von 37,2 cm⁻¹ für 12,75 at u. 570° K. Die Verschiebung durch Ar u. Ne steigt kontinuierlich an. Der Grenzwert der Verschiebung für Ne beträgt bei 8,07 at u. 590° K: 0,43 cm⁻¹ u. für Ar bei 7,12 at u. 563° K: 33,4 cm⁻¹. Nach der Theorie von FERMÍ setzt sich die Verschiebung aus der Wrkg. der DE des Störgases, die eine Erniedrigung der höheren Terme u. deshalb Rotverschiebung bedingt, u. aus der Wechselwrkg. des Leuchtelektrons mit den Fremdatomen zusammen. Der letztere Anteil hängt mit dem Wirkungsquerschnitt des Störatoms zusammen u. trägt in der Hauptsache zur Verschiebung bei. Aus den Verschiebungen am Serienende läßt sich der Grenzwert des Wrkg.-Querschnittes des Störgases gegenüber sehr langsamen Elektronen berechnen. Vff. erhalten für den Wrkg.-Querschnitt von He: 15,5 qcm/ccm, Ne: 0,24 qcm/ccm u. Ar: 23,7 qcm/ccm. Die Werte sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FÜCHTBAUER u. Mitarbeiter. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 203. 242—43. 20/7. 1936.) GÖSSLER.

R. F. Humphreys und W. R. Fredrichson, *Der Druckeffekt bei der C-Bande von Strontiumhydrid*. Von den bekannten 5 Bandensystemen des SrH besitzt das C-System bei 3808 Å ein besonderes Interesse, da seine Hauptbande eine Linienstruktur besitzt.



die sehr intensiv ist u. bei einem bestimmten Wert von K schroff abbricht. Die genaue Analyse dieser Bande zeigt, daß es sich um einen $C^2\Sigma \rightarrow N^2\Sigma$ -Übergang handelt. Das Emissionsspektrum von SrH wurde von einem Bogen zwischen Cu-Kathode u. Cu + Sr-Metall als Anode erhalten. Der Bogen brannte in einer H_2 -Atmosphäre. Der Druck variierte von einigen mm bis 700 mm Hg. Die Aufnahmen wurden mit einem 1,20 m Konkavgitter in 2. Ordnung gemacht (Dispersion 5 Å/mm). Bei niedrigem H_2 -Druck zeigt die SrH-Emissionsbande bei 3808 Å ein scharfes Abbrechen bei $R(18)$, während bei hohen H_2 -Drucken die Linien bis $R(49)$ reichen. Das Vorhandensein der Linien mit hohen K -Werten erlaubt eine genaue Best. der Konstanten des oberen Zustandes. Die Konstanten für den N - u. C -Zustand des SrH sind:

Normalzustand	C-Zustand
$B_0'' = 3,6344$	$B_0' = 3,9416$
$D_0'' = 1,287 \times 10^{-4}$	$D_0' = -1,3986 \times 10^{-4}$
$\omega_e = 1206$ (experimentell)	$\omega_e = 1349$ (experimentell)
$x_e \omega_e = 17$ (experimentell)	$x_e \omega_e = 24$ (experimentell)
$\alpha = -0,1415$	

Störungen durch Resonanz u. Prädissoziation sind vorhanden. Zum Schluß werden die wahrscheinlichen Elektronenkonfigurationen u. Dissoziationsenergien diskutiert. Es werden hierfür folgende Werte angegeben:

Zustand	Konfiguration	Dissoziationsprodukt	Dissoziationsenergie
$N-^2\Sigma$	$5s\sigma^2 4d\sigma$	Sr, $^1S + H, ^2S$	12000 cm^{-1}
$A-^2\Pi$	$5s\sigma^2 5p\pi$	Sr, $^3P + H, ^2S$	13300 cm^{-1}
$B-^2\Sigma$	$5s\sigma^2 5p\sigma$	Sr, $^3P + H, ^2S$	12300 cm^{-1}
$D-^2\Sigma$	$5s\sigma 5p\sigma^2$	Sr, $^3P + H, ^2S$	10000 cm^{-1} (?)
$F-^2\Pi$	$5s\sigma 5p\sigma 5p\pi$	Sr, $^3P + H, ^2S$	7800 cm^{-1}
$C-^3\Sigma$	$5s\sigma^2 6s\sigma$	Sr, $^3S + H, ^2S$	15000 cm^{-1}

(Physic. Rev. [2] 50. 542—45. 15/9. 1936. Syracuse, Univ.) GÖSSLER.

M. Wehrli, *Das anormale Verhalten der Intensität im Bandenspektrum von Indium-monojodid*. Vf. hat kürzlich (C. 1935. I. 3515) gezeigt, daß in einem Elektronenbandensystem dann eine anormale Intensitätsverteilung auftritt, wenn im Molekül die Abstände der Gleichgewichtslagen der schwingenden Atome in den beiden Elektronenzuständen miteinander übereinstimmen, die zugehörigen Kernschwingungsfrequenzen dagegen voneinander abweichen. Auf Grund des FRANK-CONDON-Prinzips ergibt sich für diesen Fall folgende Auswahlregel: $v'' - v' = \pm 2n$, wobei v'' die Schwingungsquantenzahl im tieferen u. v' im höheren Elektronenniveau bedeutet. Eine solche Intensitätsverteilung ist in den Bandensystemen der Metallhalogenide angenähert erfüllt. Die Wrkg. der Auswahlregel konnte bei InJ, GaJ, BCl u. BBr festgestellt werden. Am deutlichsten ist der Befund am InJ, weil hier Unters. bis zu höheren Quantenzahlen (v' bis 15 u. v'' bis 24) vorliegen. Die Rechnung ergibt nämlich, daß die Auswahlregel erst bei höheren Quantenzahlen ($v > 5$) deutlich hervortritt. Da die bisherigen experimentellen Ergebnisse lediglich auf subjektiven Intensitätsschätzungen der Banden beruht, hat Vf. einen Fall durch ein objektives Verf. ergänzt. Das Absorptionsspektrum von InJ wird hierzu bei einer Schichtdicke von 10 cm mit einem 3-m-Konkavgitter in zweiter Ordnung photographiert. Mit einem MOLLschen Registrierphotometer werden von den Aufnahmen Registrierungen hergestellt, die die früher durch Schätzung erhaltenen Ergebnisse bestätigen. (Helv. physica Acta 9. 587—59. 1936. Basel, Univ., Physikal. Inst.) GÖSSLER.

J. B. Green, *Der Paschen-Backeffekt der Hyperfeinstruktur*. III. *Trennung von Hg₁₉₉*. (II. vgl. C. 1932. I. 2682.) Es ist dem Vf. gelungen, durch geeignete Wahl des Magnetfeldes (36 000 Gauß) die Komponenten des Hg-Isotops 199 zu untersuchen. Folgende Linien wurden dabei untersucht: 3125 Å ($^2P_1, ^3D_2$) u. 5461, 4358, 4047 Å ($^3P, ^3S$). Es wurde ein fast vollständiger PASCHEN-BACK-Effekt beobachtet. Jede gewöhnliche ZEEMAN-Komponente ist von zwei Linien begleitet, die durch den Kernspin $i = 1/2$ des Hg₁₉₉ hervorgerufen werden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment ist ausgezeichnet. Es sind sogar die von der Theorie geforderten Unsymmetrien auf den Aufnahmen zu sehen. Zum Schluß nimmt Vf. Stellung zu den Arbeiten von DUPONG u. JACQUINOT (C. 1935. II. 2864), die mit dem großen Magneten

der Pariser Akademie den Zeemaneffekt der Hg-Hyperfeinstrukturkomponenten untersucht haben u. abweichende Resultate erhielten. Vf. hält diese Abweichungen für nicht reell. (Physic. Rev. [2] 50. 126—28. 15/7. 1936. Mendenhall Labor. of Physics.)

GÖSSLER.

Charles Sannié, Lucien Amy und Vladimir Poremski, *Isolierung des Quecksilbertripletts 4358 Å zur Aufnahme von Ramanspektren*. Für Ramanunters. wird zur Anregung vielfach das Hg-Triplett 4358 Å benutzt. Es müssen dann die violetten Hg-Linien 4046 u. 4077 Å, sowie die beiden Linien 4916 u. 4960 Å herausgefiltert werden. Vf. geben zu diesem Zweck ein Filter an, das aus einer 6%_{ig} Lsg. von Nitrobenzol in Alkohol mit einem Zusatz von 0,01% Rhodamin „5 G extra“ besteht. Das Filter zeigt bei einer Schichtdicke von 1 cm die außerordentlich hohe Durchlässigkeit von 95% für die zur Erregung verwendete Hg-Linie 4358 Å. Die Durchlässigkeit der übrigen Hg-Linien beträgt 0,1%. Das Filter ist allerdings licht- u. temperaturempfindlich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1042—44. 1936.)

GÖSSLER.

G. K. Schoepfle, *Die tiefen Terme in den Spektren von Pb V und Bi VI*. Vf. dehnt die früheren Unters. über die Pt-ähnliche, isoelektron. Folge auf Pb V u. Bi VI aus. Es werden die Terme der Konfigurationen $5d^9 6s$, $5d^9 6p$, $5d^9 7s$, $5d^9 7p$, $5d^{10}$, $5d^9 8s$, $5d^9 8p$ u. $5d^9 8p$ bestimmt. Insgesamt lassen sich 205 Linien des Pb V-Spektrums als Kombinationen von 69 Termen u. 94 Linien des Bi-Spektrums als Kombinationen von 40 Termen darstellen. Die Wellenlängen dieser Linien liegen im Gebiet von 1400—200 Å u. sind in den meisten Fällen mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Auf Grund der RITZschen Formel berechnet Vf. den Absolutwert des $5d^9 6p^2 J=3$ -Terms für Pb V zu $562\,600 \text{ cm}^{-1}$ u. für Bi VI zu $761\,800 \text{ cm}^{-1}$. Die Ionisationspotentiale betragen 69,40 bzw. 93,97 Volt. (Physic. Rev. [2] 50. 538—42. 15/9. 1936. Department of Physics, A. u. M. College of Texas.)

GÖSSLER.

L. S. Ornstein und P. H. van Cittert, *Zur Erklärung der Feinstruktur der Rayleighstrahlung*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 3204.) Es wird gezeigt, daß kleine Abweichungen vom regelmäßigen Gitterbau (das ist also kleine Unterschiede Δ im Abstand der Gitterpunkte) eine allseitige Lichterstreuerung ungeänderter Frequenz verursachen. Auch auf den fl. Zustand kann man die Überlegung anwenden, wenn man nur voraussetzt, daß die Zeit, während welcher die Abweichungen Δ als konstant betrachtet werden, groß ist gegen die Zeiten des Streuaktes ($2\pi/\nu = \pm 10^{-10}$ Sek.). Da die Abweichungen Δ von der idealen Lage bei Fl. besonders groß sind, ist bei diesen auch eine starke Zentralkomponente bei der Rayleighstrahlung zu erwarten. (Physica 2. 499—502. Mai 1935. Utrecht, Univ., Physik. Inst.)

DADIEU.

S. C. Sirkar und Birendra Krishna Mookerjee, *Über die die Rayleigh-Linie in flüssigen Gemischen begleitenden Flügel*. Teil II. (I. vgl. C. 1936. II. 259.) Vf. bestimmen mit Hilfe der photograph. Photometrie die Intensitätsverteilung in dem Flügel der RAYLEIGHschen Streulinie auf der STOKESSchen Seite. Untersucht werden CS_2 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$, CH_3COCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ in reinem Zustand u. in CH_3OH -Lsgg. Zur Anregung wurde die Hg-Linie 4047 Å benutzt. Die Intensitätsverteilung von jeder Lsg. wird verglichen mit der der reinen Substanz. Es ergibt sich, daß mit Ausnahme von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ eine leichte Intensitätszunahme bei der Bldg. der Lsg. auftritt. Bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bleibt die Intensität im Flügel ungeändert. Auf Grund dieser Vers. ergibt sich, daß die Flügel nicht durch Gitterschwingungen in quasikristallinen Gruppen in der Fl. entstehen können. Vf. erklären die Abweichung zwischen der Intensitätsverteilung im Flügel der Streulinien dadurch, daß der Flügel teilweise durch einen Rotations-RAMAN-Effekt entsteht. Eine Diskussion der Ergebnisse auf Grund der vorliegenden Theorien wird gegeben. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 375—87. Sept. 1936. Calcutta, Univ., Palit Labor. of Physics.)

GÖSSLER.

V. N. Thatte, *Das Ramanspektrum des Thiophosphorylchlorids*. Das Ramanspektrum des Thiophosphorylchlorids kann ähnlich dem des Phosphoroxychlorid durch eine tetraedr. Struktur erklärt werden. Der Vergleich beider Substanzen gibt ein sehr ähnliches Ramanspektrum:

PSCl_3 :	171	246	382	432	543	750 cm^{-1}
POCl_3 :	192,85	269,39	337,44	486,24	581,2	1289,9 cm^{-1}

Die leichte Verschiebung wird vermutlich durch das Schwefelatom verursacht. So wie die Linie $\Delta\nu = 1,290$ der P—O-Bindung zugeordnet wurde, kann $\Delta\nu = 750$ der P—S-Bindung zugeordnet werden. Die Linien $\Delta\nu = 171, 246, 432$ sind sehr intensiv, die entsprechenden anti-STOKESSchen Linien bei Erregung mit $\lambda = 4046 \text{ Å}$ sind im

Spektrum sichtbar. (Nature, London 138. 468—69. 12/9. 1936. Naypur, Coll. of Science.) PRUCKNER.

F. Goos, *Die optischen Konstanten dünner Silberschichten.* (Entgegnung auf eine Arbeit von H. Murmann.) Vf. nimmt Stellung zu einer Arbeit von MURMANN (C. 1936. II. 3764). MURMANN hielt die Vermutung des Vf., daß die opt. Eigg. der Ag-Schichten an der Luft u. an der Quarzgrenze verschieden seien, für unwahrscheinlich. Aus den Messungen an Schichtdicken größer als 40 μ geht aber das verschiedenartige Verh. nach der Luft-u. Quarzgrenze hervor. (Z. Physik 102. 702. 25/9. 1936. Hamburg, Univ., Physikal. Inst.) GÖSSLER.

Clive Cuthbertson und Maude Cuthbertson, *Der Brechungsindex des gasförmigen schweren Wassers.* Für gasförmiges schweres W. wurde der Brechungsindex bei $\lambda = 5462,23$ u. die Dispersion von $\lambda = 5462-2968$ bestimmt u. mit den für gewöhnlichen W.-Dampf erhaltenen Werten verglichen. Für 99,2 $\frac{0}{10}$ ig. D₂O werden die gefundenen Werte befriedigend durch die Formel $\mu - 1 = 2,6756 \cdot 10^{27} / (11,000 \cdot 10^{27} - n^2)$ wiedergegeben. Für $\lambda = 5462,23$ erhält man den Wert 0,0002501 gegenüber 0,0002527 für gewöhnlichen W.-Dampf. Die Dispersionskurve ist für D₂O-Dampf flacher als für H₂O-Dampf. Diese Ergebnisse stimmen angenähert überein mit den zuerst von LEWIS u. LUTEN gemachten Beobachtungen an fl. D₂O bzw. H₂O. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 155. 213—17. 2/6. 1936.) SALZER.

C. H. Douglas Clark, *Optische Polarisationsellipsoide der Halogenwasserstoffgase.* Vf. zeigt, daß bei den vier Halogenwasserstoffen die opt. Polarisationsellipsoide einander ähnlich sind. Das Verhältnis der opt. Polarisierbarkeiten b_2 u. b_1 senkrecht bzw. parallel zur Symmetrieachse des Kerns beträgt 0,75. Die Dispersion des Brechungsindex wurde nicht berücksichtigt. (Nature, London 138. 126. 18/7. 1936.) GÖSSLER.

W. Kessel, *Über den Einfluß der Molekülrotationen auf die Messungen der Fluoreszenzabklingzeit.* Von SZYMANOWSKI (C. 1936. I. 3087) ist die Abklingzeit von Fluorescein in Glycerinlsg. gemessen. Dabei ergab sich, daß die Abklingzeit τ bei parallelen u. gekreuzten Nicols verschieden war. JABLONSKI erklärt dies durch den Einfluß der Rotationsbewegungen der Moll., die die Depolarisation ρ des Fluoreszenzlichtes verursachen. Da von SZYMANOWSKI nur ein kleiner Bereich ($\rho = 0,7-1$) untersucht ist, stellt Vf. weitere Messungen an. Er benutzt als Farbstoff Uranin. Es wird der Bereich von $\rho = 0,4-1,0$ untersucht. Er erhält Abklingzeiten von 3,73 bis $4,33 \times 10^{-9}$ sec. Der Meßfehler beträgt $0,1 \times 10^{-9}$ sec. Die JABLONSKISCHE Theorie wird durch die Ergebnisse bestätigt. (Z. Physik 103. 125—32. 14/10. 1936. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) GÖSSLER.

B. Ja. Sweschnikow, *Zur Theorie der photochemischen Reaktionen und der Chemilumineszenz in flüssigen Medien.* Vf. leitet zunächst theoret. eine Formel ab, die das Auslöschern der Fluoreszenz, verursacht durch Zusammenstoß der fluoreszenzfähigen Molekel mit herandiffundierenden Molekeln der auslöschenden Substanz behandelt. Diese, gegenüber dem Ansatz von FRANK u. WAWILOW (C. 1931. II. 1389) verbesserte Formel vermag qualitativ die experimentell festgestellte Nichtlinearität des Anstieges der auslöschenden Wrkg. mit der reziproken Viscosität des Mediums zu erklären. — Dann werden experimentelle Unterss. über die Chemilumineszenz u. Kinetik der TRAUTZschen Rk. (Oxydation von Pyrogallol u. Formaldehyd) mitgeteilt. Dabei war vor allem eine Variation der Viscosität des Mediums durch Zusätze, wie Glycerin, vorgenommen worden. Die Lumineszenzdauer u. Intensität nimmt mit der Viscosität zu, was die Auffassung nahelegt, daß es sich um Hemmung einer Auslöschwrkg. handelt. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 7. 200—08. 1936. Leningrad, Staatl. Opt. Inst.) STACKELBERG.

V. Antonov-Romanovskij, *Direkter Beweis des bimolekularen Schemas des Ausleuchtens der Zinkphosphore.* (Vgl. C. 1936. II. 2093.) Theoret. wird abgeleitet, daß die Ausgangshelligkeit der Phosphoreszenz dem Quadrat der auffallenden Energie proportional ist. Verss. mit ZnS/Cu-Präparaten (Erregung mit Funkenlicht, Photometrierung einzelner Kryställchen u. Mk.) bestätigen diese Beziehung. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936. II. 97—100. Moskau, Akademie der Wissenschaften, LEBEDEWSches Physikal. Inst. [Orig.: dtseh.]) KUTZELNIGG.

M. Ssawostjanowa, *Photochemie der Krystalle.* Zusammenfassende Übersicht über die Photochemie der Alkali- u. Silberhalogenide. Insbesondere wird die Frage der Ausscheidungsform des photochem. gebildeten Metalls behandelt: Atomdispers (bei Alkalihalogeniden) oder kolloidal (bei Silberhalogeniden). (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 7. 258—64. 1936. Leningrad, Opt. Inst.) STACKELBERG.

P. Tartakowski, *Über die Elektronenenergieniveaus in Krystallen*. Vf. gibt ein Schema für die Elektronenenergieniveaus in NaCl- u. KCl-Krystallen an. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 7. 254—57. 1936. Tomsk, Sibir. phys.-techn. Institut.) STACKELBERG.

Vivian Johnson, *Mathematischer Ausdruck für die Ladungsverteilung in einem Raumgitter*. Es wird eine Reihendarst. für das elektrost. Potential eines Gitters gegeben u. der Konvergenzbeweis geführt. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 11—12. 12/12. 1935. Purdue, Univ.) BÜSSEM.

Roy C. Spencer, *Eigenschaften der Prinsschen Beziehung für die Beugung von Röntgenstrahlen durch einen Idealkrystall*. Es wird eine Umformung der PRINSSchen Funktion für die Röntgenreflexion an einem Idealkrystall unter Berücksichtigung der Massenabsorption gegeben, wodurch diese leichter auszuwerten ist. Die Integration führt auf ellipt. Integrale. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 19. 12/12. 1935. Nebraska, Univ.) BÜSSEM.

G. E. M. Jauncey und **C. Zener**, *Theorie des Einflusses der Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen durch Krystalle*. I. Isotope Krystalle. Kurze u. übersichtliche Ableitung der WALLERSchen Formel für den Temp.-Faktor. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 18. 12/12. 1935. Washington, Univ.) BÜSSEM.

W. A. Bruce und **G. E. M. Jauncey**, *Abhängigkeit der diffusen Röntgenstreuung von Quarz von dem Winkel zwischen Krystallachse und Streuebene*. Die diffuse Röntgenstreuung ist proportional $(1 - e^{-2M})$, wo M der DEBYE-WALLERSche Temp.-Faktor ist. Es muß demnach in einem Krystall mit anisotropen Wärmeschwingungen die diffuse Streustrahlung von der Stellung der Streuebene abhängen. Für Quarz berechnen sich die charakterist. Tempp. parallel u. senkrecht der Achse zu 550° u. 485° K u. die entsprechenden Streuunterschiede zu 9%. Die experimentelle Prüfung wurde an einer Quarzplatte (Y-Schnitt) mit der Wellenlänge 0,5 Å vorgenommen; der Streuwinkel war 30°. Die Abwesenheit von LAUE-Punkten wurde durch piezoelekt. Erregung des Quarzes festgestellt, auf die LAUE-Interferenzen sehr stark, die diffusen Strahlungsanteile aber wenig ansprechen. Es ergaben sich Streuunterschiede von der theoret. berechneten Größenordnung. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 18—19. 12/12. 1935. Washington, Univ.) BÜSSEM.

A. N. Schtschukarew, *Die Umwandlung des Quarzes in polymorphe Arten*. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojnogo Mendelejewskogo Sjesjda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil I. 456—59. 1935. — C. 1933. I. 2075; 1934. I. 840.) R. K. MÜLLER.

F. C. Blake, *Pseudokubische Gitter und das Prinzip der „variate atom equipoints“*. Am Beispiel des Zinkstannats, das eindeutig als pseudokub. tetragonale Verb. der Raumgruppe C_{4v}^{11} festgestellt wird, wird gezeigt, daß das Spinellproblem durch Annahme solcher Pseudosymmetrien ebenso gut gel. werden kann wie durch Annahme des Prinzips der „variate atom equipoints“. Es erhebt sich die Frage, ob dieses Prinzip überhaupt notwendig ist, wenigstens für das Spinellproblem. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. No. 7. 18. 12/12. 1935. Ohio State Univ.) BÜSSEM.

Otto Kraus, *Untersuchungen über das Krystallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen*. III. Beitrag zur Kenntnis der Isomorphieerscheinungen und der strukturellen Beziehungen bei den höheren Hydraten von Heteropolyverbindungen. (II. vgl. C. 1936. II. 1306.) Es wird über chem. u. kristallograph.-röntgenograph. Unterss. an den unten einzeln aufgeführten Verb. berichtet; für die Best. der strukturellen Einheit wurde grundsätzlich die Drehkrystallmethode angewandt. — 1. *Thoriumsilicowolframat*. Je nach der Art der Darst. erhält man 2 verschiedene Hydrate, deren Krystallwinkel denen des kub. Systems sehr nahe kommen. a) $ThSiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$. Trigonal. Raumgruppe D_{3d}^5 . Doppelbrechung sehr schwach, positiv. Rhomboederkante: $a_r = 16,30 \text{ \AA}$; $\alpha = 59^\circ 6'$. In der strukturellen Einheit sind 2 Moll. enthalten. Experimentelle D. 4,04. — b) $ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$. Trigonal. Raumgruppe D_{3d}^5 . Die Krystalle haben in der Flächenkombination eine auffallende Ähnlichkeit mit den 24-Hydraten von Li- u. Fe-Silicowolframat, doch beweist die chem. Analyse, daß es sich tatsächlich um ein 30-Hydrat handelt. $a_r = 16,35 \text{ \AA}$, $\alpha = 59^\circ 30'$. Experimentelle D. 4,02. Der Elementarkörper enthält 2 Moll. Die hexagonale Gitterkonstante $a_h = 16,23$ unterscheidet sich nur wenig von a_r , beide würden im Falle eines kub. Krystalls der Richtung [110] entsprechen. Es werden verschiedene opt. Anomalien beschrieben, die wahrscheinlich allein durch die Pseudosymmetrie infolge mannigfaltiger zwillingsartiger Verwachsung bedingt sind. Aus den Dreh-

spektrogrammen konnte bestätigt werden, daß es sich um eine ähnliche Wachstumserscheinung wie bei den Hydraten von Cr-Silicowolframat (vgl. II., l. c.) handelt: Während dort zwei- oder mehrfach stofflich zusammengehörige Hydrate lamellare Verwachungen parallel (111) eingingen, tritt hier der Fall ein, daß sich Netzebenenpakete (111) u. solche (100) beim Wachstum ein u. desselben Krystalls gegenseitig überlagern. Dieses Ergebnis erlaubt eine Deutung der beobachteten opt. Erscheinungen. — 2. $Ca_2SiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$. Die rasch verwitternden Krystalle zeigen dieselbe Flächenkombination wie das Th-Silicowolframat-27 Hydrat, haben aber nach der chem. Analyse nur 26 H₂O. Raumgruppe D_{3d}^5 . Die trigonale Zelle mit der Kante $a_r = 16,28 \text{ \AA}$ u. $\alpha = 56^\circ 32'$ enthält 2 Moll.; D. 3,98 (Näherungswert). — 3. $Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$. Dieselbe Kombination wie bei den 27-Hydraten. Der Vers., ein 27-Hydrat herzustellen, verlief negativ. $a_r = 16,21 \text{ \AA}$; $\alpha = 56^\circ 52'$. 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe D_{3d}^5 . — 4. $Zn_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$. Elementarkörper mit $a_r = 16,39 \text{ \AA}$, $\alpha = 56^\circ 54'$ u. 2 Moll. Inhalt. D_{3d}^5 . D. 4,00. — 5. $Cu_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$. Rasch verwitternde Krystalle. $a_r = 16,46 \text{ \AA}$; $\alpha = 56^\circ 10'$. D_{3d}^5 . 2 Moll. im Elementarkörper. D. 3,97. — 6. *Lithiumsilicowolframat*. Im Gegensatz zu Angaben von WYROUBOFF (Bull. Soc. franç. Minéral. 19 [1896]. 219) erhält man aus der wss. Lsg. Krystalle der einfachen Kombination, aus der schwach salpetersauren Lsg. dagegen Krystalle von der Form des trigonalen Säurehydrats, die von WYROUBOFF als 24-Hydrat gekennzeichnet wurden. a) 26-Hydrat (D_{3d}^5). Bisweilen schwach violette, sehr leicht verwitternde Krystalle mit ziemlich starker negativer Doppelbrechung, wahrscheinlich ident. mit dem von FREUNDLER u. MÉNAGER (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182 [1926]. 1160) beschriebenen Salz $Li_2O \cdot SiO_2 \cdot 12 WO_3 \cdot 27 H_2O$. Mehrfach wiederholte W.-Bestst. sprechen aber für ein 26-Hydrat. In der Gittereinheit mit $a_r = 16,35 \text{ \AA}$ u. $\alpha = 56^\circ 34'$ sind 2 Moll. enthalten. — b) 24-Hydrat (D_{3d}^5). Die goniomet. Messungen von WYROUBOFF werden berichtigt. $a_r = 15,80 \text{ \AA}$; $\alpha = 58^\circ 36'$. 2 Moll. im Elementarkörper. Aus der chem. Analyse läßt sich die molekulare Einheit nicht mit Sicherheit ermitteln; strukturelle Gründe machen die Formel $Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$ wahrscheinlich. — 7. $K_2SiW_{12}O_{40} \cdot 18 H_2O$. Dieses Salz hat einen abweichenden Gittertyp (ebenso auch das Na-Salz). Unbeständige, stark lichtbrechende, opt.-akt. Krystalle. Piezoelektrizität konnte wegen des starken Mikrophoneffektes nicht eindeutig nachgewiesen werden. Translationsgruppe Γ_h . Mögliche Raumgruppen: C_6^5 , D_6^5 , D_3^3 , D_3^4 u. C_3^3 . D. 4,23. $a = 19,00$, $c = 12,58 \text{ \AA}$. Der Elementarkörper enthält 3 Moll. — 8. $K_5BW_{12}O_{40} \cdot 18 H_2O$ zeigt in Winkeln u. opt. Verb. große Ähnlichkeit mit dem K-Silicowolframat; Schichtlinienaufnahmen sind nahezu ident. Gitterkonstanten: $a = 19,00$, $c = 12,50 \text{ \AA}$. Raumgruppe wie bei K-Silicowolframat. — 9. $H_3PW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$. Es wurden 4 verschiedene Krystallisationen erhalten. In der wss. Lsg. bilden sich neben den Oktaedern des 29-Hydrats sehr kleine pseudokub. Krystalle der Zus. $P_2O_5 \cdot 24 WO_3 \cdot 30 H_2O$ (triklin.). Dieses bisher unbekanntes Hydrat ist isomorph mit den triklinen Krystallen von $2 SiO_2 \cdot 24 WO_3 \cdot 30 H_2O$, über die in einer weiteren Mitt. berichtet wird. Steigt der Geh. der Lsg. an HNO_3 , so erhält man ein trigonales Hydrat $P_2O_5 \cdot 24 WO_3 \cdot 51 H_2O$, das mit dem 24-Hydrat von Kieselwolframsäure isomorph ist. Läßt man die Lsg. weiter abdunsten, so wandeln sich die trigonalen Krystalle in ein Aggregat von rhomb. Prismen der Zus. $P_2O_5 \cdot 24 WO_3 \cdot 45 H_2O$ um. Für diese Verb. werden als vorläufige Gitterkonstanten $a = 20,82$, $b = 13,07$ u. $c = 18,98 \text{ \AA}$ angegeben; Translationsgruppe Γ_0 . — Genauer untersucht wurden folgende Hydrate: a) $P_2O_5 \cdot 24 WO_3 \cdot 61 H_2O$ oder $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29 H_2O$. Die von KEGGIN (C. 1934. I. 185) angegebene Gitterkonstante wird bestätigt ($a = 23,30 \text{ \AA}$). D. 3,623. Der flächenzentrierte Elementarkörper enthält 8 Moll. — b) $P_2O_5 \cdot 24 WO_3 \cdot 51 H_2O$ oder $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$ (D_{3d}^5). Der chem. analyt. ermittelte W.-Geh. entspricht einem 25-Hydrat, aus der morpholog. Analogie mit dem 24-Hydrat der Kieselwolframsäure wird jedoch auf ein 24-Hydrat geschlossen. D. 3,90. $a_r = 16,0 \text{ \AA}$; $\alpha = 58^\circ 35'$. 2 Moll. im Elementarkörper. — Als allgemeine Ergebnisse im Zusammenhang mit den früheren Mitteilungen seien hier folgende genannt (genauere Einzelheiten im Original): Die Krystallgitter der untersuchten kub. u. trigonalen Verb. sind in ihren Bauplänen gleich; sie sind strukturell isomorph, u. es kommt ihnen das gleiche Komplexion als wesentlicher Gitterbestandteil zu. Bei den Isomorphiebeziehungen zwischen Säure u. zugehörigem Salz erweist sich der W.-Geh. als maßgebend. Die Beziehungen werden besprochen an der Reihe $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$, $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$ u. $CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$. (Das in dieser Reihe fehlende $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$ konnte Vf. jetzt in wenigen Krystallen aus schwach HNO_3 -halt. Lsg. darstellen. Opt. negativ, ziemlich stark doppelbrechend.

Raumgruppe D_{3d}^5 . $\alpha_{(100)} = 58^\circ 25'$. — Die Grenzen der Isomorphie werden besprochen. Die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Gittertyp hängt von der Zahl u. der Größe der nicht komplex gebundenen Kationen ab. Übersteigt das Gesamtvolumen dieser Kationen eine bestimmte Größe, so erfolgt entweder der Umschlag in einen neuen Gittertyp (K-Silicowolframat) oder es kann (Ba-Silicowolframat) in geringem Umfang ein Austausch von H_2O gegen Kation unter Beibehaltung des ursprünglichen Gittertyps stattfinden. — Die Hydrate von Fe-Silicowolframat mit 20, 24, 28 u. 30 H_2O sind trotz äußerer kristallograph. Verschiedenheit strukturell isomorph u. gehören zum Gittertyp der trigonalen Silicowolframsäure. — Zum Schluß werden die untersuchten Verb. in strukturell zusammengehörige Gruppen zusammengefaßt, wobei sich ergibt, daß kristallograph. u. chem. sehr ähnliche Verb. infolge Verschiedenheit im Bau der komplexen Anionen verschiedenen Gittertypen angehören können. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik. Kristallechem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 94. 256—79. Juli 1936. München.) SKALIKS.

Georges Chaudron, *Das Problem Gase in Metallen*. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. XC—XCVIII. 1935. — C. 1936. II. 930.) JUZA.

C. F. Elam, *Die Oberfläche von im Vakuum erstarrtem Kupfer*. Röntgenograph. u. mittels Elektronenbeugungsaufnahmen wurde die Oberfläche von im Vakuum erstarrten Cu untersucht. Bei beiden Methoden wurde das Vorhandensein von großen Einkristallen festgestellt. Während jedoch röntgenograph. sich ergab, daß die Kristallit-orientierung sich von Probe zu Probe änderte, zeigten die Elektronenaufnahmen, daß die Cu-Kristalle entweder nach $\{111\}$ oder $\{100\}$ parallel zur Oberfläche orientiert lagen. Ag verhält sich ähnlich. Es wird noch darauf hingewiesen, daß sich Cu_2O auf polykristallinem Cu so orientiert niederschlägt, daß seine $[111]$ -Richtung senkrecht zur Metalloberfläche liegt. (Nature, London 138. 685. 17/10. 1936. Krakau, Univ., Physikal. Lab.) GOTTFRIED.

Hugh O'Neill und G. S. Farnham, *Mitteilung über das Anlaufen von flüssigen Metallen, untersucht mit Röntgenstrahlen*. Es wird zunächst der benutzte App. beschrieben, mit dem man die Reflexion von Röntgenstrahlen an der Oberfläche fl. Metalle bis zu 700° untersuchen kann. Dann werden einige an Pb, Sn u. der Verb. SnSb in H_2 -Atmosphäre mit Cu-Strahlung erhaltene vorläufige Ergebnisse mitgeteilt. (Die Unters. mußte aus äußeren Gründen abgebrochen werden). Die im H_2 nach Waschen mit Pyrogallol-Lsg. u. Trocknen verbliebenen Verunreinigungen u. der O-Geh. des Metalles genügten zur Bldg. der Anlaufschichten. Es wurden Orientierungseffekte in den Oxydfilmen beobachtet, u. bei hohen Temp. trat eine Abnahme der Dicke der Oxydschicht ein: das Röntgendiagramm des Oxyds wurde durch den DEBYE-Ring des fl. Metalles ersetzt. Einzelheiten vgl. Original. (J. Inst. Metals 57. Nr. 2. 253—56. 1935. Derby, Res. Lab.; Toronto, Ontario Res. Council.) SKALIKS.

Sin Tanaka, *Zerstäubte Palladiumschichten*. Teil I. *Risse und Schrumpfung (cracks and crumples) infolge organischer Verunreinigungen*. Unter wesentlicher Mitarbeit von T. Terada untersucht Vf. die Entstehungsbedingungen von Rissen u. von Schrumpfungen bei der Herst. von Pd-Schichten durch Aufdampfen bzw. beim Abheben derselben von der Unterlage. Es zeigt sich, daß gewisse organ. Dämpfe in der Vakuum-apparatur für diese Vorgänge verantwortlich zu machen sind. An einer großen Anzahl organ. Stoffe werden nun diese Effekte, zum Teil in Abhängigkeit von einzelnen Vers.-Parametern, Zerstäubungsstrom, -spannung, -druck, -abstand, -gasart usw. untersucht. Apparatur u. Meßverf. werden eingehend beschrieben. Die erhaltenen Schichtfiguren sind in etwa 80 Photos wiedergegeben. — In der Besprechung der Gesamtergebnisse unterscheidet Vf. zwischen „cracks“, Rissen von größerer Ausdehnung von häufig gewundener Gestalt, u. „crumples“, kleinen geschlossenen Rißgebilden, welche eine gekräuselte Fläche ergeben. Die hinsichtlich von „cracks“ wirksamen Dämpfe werden in zwei Gruppen eingeteilt. Zur ersten gehören die einfachen KW-stoffe mit dem Dipolmoment Null, zur zweiten Sauerstoff- u. Stickstoffverb. mit Dipolmomenten über $2 \cdot 10^{-18}$ ESE. Bei den erstgenannten Stoffen soll das Molekularfeld des Dampfes dem Pd einen größeren Molekularabstand aufzwingen, welcher dann beim Ablösen des Films von der Unterlage infolge einwirkender Feuchtigkeit die Risse hervorruft. Bei der zweiten Gruppe soll das elektr. Feld des hohen Dipolmomentes den analogen Effekt auslösen. „Crumples“ werden durch die gleichen organ. Stoffe hervorgerufen, welche die „cracks“ erzeugen; doch ist offenbar die Anwesenheit eines fl. Films der Substanz auf dem Unterlageglase wesentlich. Beim allmählichen Aufstäuben des

Palladiums auf die Fl. entstehen zunächst infolge der Oberflächenspannung kleine Inseln, bevor eine völlige Überdeckung möglich ist. Beim weiteren Aufstäuben verstärken sich diese u. bilden schließlich die beobachteten „crumples“. Ist die Fl.-Schicht dicker, so bilden sich die „crumples“ erst beim Ablösen von der Glasunterlage richtig aus. (Rep. aeronaut. Res. Inst. Tōkyō Imp. Univ. 11. 369—406. Aug. 1936. Rigakusi. [Orig.: engl.] ETZRODT.)

M. S. Belenki, *Die Erscheinung der Bildung fadenförmiger Krystalle von metallischem Silber auf der Oberfläche von Kohle*. Bei Red. mit akt. Kohle scheidet sich Ag aus wss. AgNO_3 -Lsg. an der gesamten Oberfläche der Kohle aus, die dabei gelbe bis weiße Färbung annimmt; die zunächst sehr kleinen Krystalle wachsen beim Stehenlassen u. erreichen hierbei Größen von 1—4 mm. Anders verläuft der Vorgang, wenn der wss. Lsg. Methylalkohol, A. oder (wl.) Octylalkohol zugesetzt wird. Läßt man diese Lsgg. mit einem Stückchen akt. Kohle im Dunkeln stehen, dann scheiden sich die Ag-Krystalle in Form sehr dünner, teils gerader, teils verzweigter Fäden aus, die eine Länge von 4—5 cm erreichen können. Die Kohle behält im übrigen ihr Aussehen. Nicht aktivierte Zuckerkohle wird über die ganze Oberfläche unter Graufärbung versilbert. Bei Zusatz von Isoamylalkohol erfolgt überhaupt keine Ag-Ausscheidung in sichtbaren Krystallen. Zusatz von Glycerin oder Formaldehyd statt der genannten Alkohole führt nicht zur Ausscheidung fadenförmiger Krystalle. An einer Kohle, die mit wss. AgNO_3 -Lsg. versilbert, mit H_2S behandelt u. dadurch mit Ag_2S überzogen ist u. schließlich ausgewaschen u. dann in die wss. Alkohole eingebracht wird, findet keine Bldg. von Ag-Krystallen statt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 225—27. 1936. Baku, Lab. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

E. A. Owen und **John Iball**, *Röntgenuntersuchung von gewissen Kupfer-Zinnlegierungen*. Die Grenze der α -Phase im System Cu-Sn wurde aus Röntgenaufnahmen zwischen 750 u. 300° bestimmt. Nach den bisherigen (noch nicht endgültigen) Ergebnissen verläuft die Phasengrenze etwas anders als in der Literatur angegeben. Die größte Löslichkeit von Sn in Cu wird bei 520° gefunden, bei welcher Temp. die Umwandlung von β in ($\alpha + \gamma$) stattfindet (die δ - u. η -Phasen der Metallurgen werden in dieser Arbeit mit γ u. ϵ bezeichnet). Für den Parameter der γ -Phase wurden bei 480° Werte zwischen 17,917 u. 17,924 Å bestimmt, aber die Messungen reichen noch nicht hin, um die Existenz eines bestimmten Löslichkeitsgebietes für diese Phase sicherzustellen. Die ϵ -Phase ist eine feste Lsg., deren Homogenitätsgebiet bei 380° sich nur über 1,5 Gewichts-% Cu erstreckt. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß bei einer etwas höheren Temp. als 300° eine Umwandlung $\gamma \rightarrow (\alpha + \epsilon)$ eintritt, u. daß die Grenze der Cu-gesätt. ϵ -Phase zwischen 380 u. 300° nicht genau vertikal verläuft. (J. Inst. Metals 57. Nr. 2. 267—84. 1935. Bangor, Univ. College of North Wales.) SKALIKS.

E. A. Owen und **Joseph Rogers**, *Röntgenuntersuchung von Kupfer-Silberlegierungen*. Die Phasengrenzen im System Cu-Ag wurden röntgenograph. bestimmt. Orientierende Verss. bestätigten die Phasenfelder in dem allgemein angenommenen Diagramm. Eingehende Unterss. mit einer Präzisionskamera lieferten genaue Werte für die gegenseitigen Löslichkeiten von Cu u. Ag. Diese Werte stimmen mit den von AGEJEV, HANSEN u. SACHS (C. 1931. I. 887) u. von STOCKDALE (C. 1931. II. 1101) ermittelten gut überein. Bei 778° lösen sich 8,5 Gewichts-% Cu in Ag u. 8,4 Gewichts-% Ag in Cu. Diese Löslichkeiten vermindern sich auf 1,8 bzw. 1,4% bei 500°, u. auf 0,2 bzw. 0,1% bei 200°. Die Extrapolation der experimentellen Kurven spricht dafür, daß bei Zimmertemp. die gegenseitige Löslichkeit der Metalle nahezu gleich Null ist. (J. Inst. Metals 57. Nr. 2. 257—66. 1935. Bangor, Univ. College of North Wales.) SKALIKS.

E. A. Owen und **I. G. Edmunds**, *Die Bestimmung gewisser Phasengrenzen im Gleichgewichtsdiagramm Silber-Zinn durch Röntgenuntersuchung*. Die Phasengrenzen im Gebiet von der γ - bis zur ϵ -Phase des Ag-Zn-Systems (0—50 Gewichts-% Ag) wurden röntgenograph. bestimmt. Die ermittelten Werte der Gitterkonstanten sind im allgemeinen auf $1/5000$ genau; in einigen Fällen ist die Genauigkeit bedeutend höher. Nach den röntgenograph. Ergebnissen sind die Phasengrenzen in dem bekannten Diagramm etwas abzuändern, die Existenz der einzelnen Felder wird aber bestätigt. Einzelheiten vgl. im Original. (J. Inst. Metals 57. Nr. 2. 297—306. 1935. Bangor, Univ. College of North Wales.) SKALIKS.

L. Wereschtschagin und **G. Kurdjumow**, *Röntgenographische Untersuchung der Wärmebehandlung von magnetischen Legierungen Fe-Ni-Al*. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen besitzen ein kub. raumzentriertes Gitter mit regelmäßiger Atomanordnung. Änderungen der Koerzitivkraft sind unabhängig von der

Ausscheidung disperser Teilchen aus der übersätt. Lsg., sie werden vielmehr durch Vorgänge bewirkt, die beim Anlassen in der festen Lsg. vor Ausscheidung der γ -Phase auftreten. Die vergossenen Legierungen zeigen eine Textur nach [1 0 0]. (Techn. Physics USSR. 2. 431—34. 1935. Charkow, Elektromechan. Werk, u. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Physikal.-Techn. Inst.) BARNICK.

Ginestra Amaldi o Laura Fermi, *Alchimia del tempo nostro*. Milano: U. Hoepli 1936. (XIV, 222 S.) 16^o. L. 12.50.

G. Camon, *Cinétique des réactions nucléaires*. Paris: Hermann et Cie. 1936. (24 S.) 8 fr.

Charles Fabry, Albert Pérard, Félix Esclançon et Louis Dunoyer, *Les radiations les mieux monochromatiques*. Paris: „Revue d'optique théorique et instrumentale“ 1936. (72 S.) 8^o.

R. Freymann, *Les ondes hertziennes et la structure moléculaire*. Paris: Hermann et Cie. 1936. (42 S.) 10 fr.

R. Freymann, *Les ondes hertziennes et la structure moléculaire*. II. Paris: Hermann et Cie. 1936. (66 S.) 15 fr.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

* Raymond M. Fuoss, *Der Einfluß der Dipolfelder zwischen gelösten Molekülen*. III. *Thermodynamische Eigenschaften von Nichtelektrolyten*. (II. vgl. C. 1934. II. 912.) Vf. zeigt für gel. kugelförmige Moleküle, die im Zentrum einen punktförmigen Dipol tragen, daß bei niedrigen Konz. zwischen den osmot. Abweichungen u. der Konz. sowie zwischen dem partiellen molaren Wärmeinhalt u. der Konz. lineare Beziehungen bestehen. Explizite Werte der Koeff. werden in Tabellen angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 58. 982—84. 5/6. 1936. Providence, R. I., Brown Univ., Chem. Lab.) BÜCHNER.

N. Barbulescu, *Die Dipoltheorie der Lösungen*. Vf. bringt eine thermodynam. Theorie der nichtelektrolyt. Lsgg., ohne dabei die Theorien der Solvation oder Assoziation zu verwenden, sondern sich nur auf die Dipolhypothese stützend. Eine Erweiterung der Gleichungen von PLANCK führt zu einer Theorie der idealen Lsgg., die auch für größere Konz. Gültigkeit besitzt. Die auf diese Weise für den osmot. Druck erhaltene Formel führt zur VAN DER WAALSschen Gleichung in ihrer thermodynam. Form. Die sich in den reellen Lsgg. zeigenden Abweichungen von der idealen Lsg. werden auf polare Erscheinungen zurückgeführt. Es wird angenommen, daß sich Moleküle gegenseitig inaktivieren können. Die auf Grund dieser Annahme abgeleiteten Formeln werden durch das Experiment bestätigt. (J. Chim. physique 32. 639—56. 25/11. 1935. Klausenburg [Cluj], Rumänien, Lab. d. biolog. Physik.) GAEDE.

Jeffries Wyman jr., *Polarisation und Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten*. Die einzig denkbare Erklärung für das auffallend einfache Verh. einer Anzahl stark polarer Moleküle in Lösungsm. mit hoher DE. (vgl. C. 1934. II. 571) erblickt Vf. im Bestehen einer linearen Abhängigkeit der DE. von Polarisation pro Vol.-Einheit im Falle der stärker polaren Fl., für welche die CLAUDIUS-MOSOTTI-Beziehung nicht mehr gilt. Der Vergleich der DEE. (ϵ) einer großen Anzahl derartiger polarer Fl. mit angenommenen Werten der Polarisation pro Vol.-Einheit (p), welche man erhält, wenn man den Molekülen der Fl. dieselben elektr. Momente zuschreibt, die sie im dampfförmigen Zustand oder in verdünnter Lsg. in unpolaren Lösungsm. besitzen, führt zu der folgenden empir. Beziehung: $p = (\epsilon + 1)/8,5$. Soweit experimentelle Daten vorliegen, wird die Gleichung auch zur Berechnung der Änderung der DE. mit der Temp. u. dem Druck bei polaren Fl. benutzt u. als leidlich befriedigend befunden. Was eine derartige Beziehung hinsichtlich des „inneren Feldes“ in Fl. aussagen würde, wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1482—86. 5/8. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biol. Lab.) MARTIN.

Lars Onsager, *Elektrische Momente von Molekülen in Flüssigkeiten*. Es wird eine neue, über die DEBYEsche Theorie hinausgehende Dipoltheorie entwickelt, die auch auf reine polare Fl. anwendbar ist. Die Dipoltheorie der Dielektrica, wie sie ursprünglich mit Hilfe der CLAUDIUS-MOSOTTischen Formel für das „innere Feld“ entwickelt worden ist, läßt die Existenz eines elektr. CURIE-Punktes u. Instabilität für Fl. mit hoher DE. voraussehen. Diese Voraussage wird durch das Experiment nicht bestätigt. Vf. zerlegt nun das Feld, welches auf ein Molekül in einem polarisierten Dielektrikum wirkt, in ein *Hohlraumfeld* G , welches durch die Molekülform gegeben u. der äußeren Feldstärke proportional ist, u. ein *Rk.-Feld* R , welches proportional

*) Dielektr. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 56.

dem gesamten elektr. Moment ist u. abhängt von der augenblicklichen Orientierung des Moleküls. Die mittlere Orientierung eines Moleküls wird durch das orientierende Kräftepaar bestimmt, das durch die Wrkg. der Hohlraumfeldstärke G auf das elektr. Moment des Moleküls entsteht. Die frühere unbefangene Verwendung der MOSOTTI-Formel ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß das tatsächlich ausrichtende Feld gleich dem mittleren Wert von $G + R$ ist; sie ist unrichtig, weil das Rk.-Feld R die Richtung des elektr. Momentes des Moleküls hat u. folglich keine drehende Wrkg. auf den Dipol ausüben kann. Da alle Moleküle elektr. deformierbar sind, bewirkt das Feld R eine Erhöhung des elektr. Momentes eines Moleküls, das in ein Dielektrikum gebracht wird. Das durch G induzierte Moment wird gleichfalls durch die entsprechende Komponente von R erhöht. — Das elektr. Moment μ eines kugelsymm. Moleküls wird als Funktion der DE. der Umgebung des Moleküls berechnet. Dabei zeigt es sich, daß es bequem ist, ein „äußeres“ elektr. Moment μ^* einzuführen, welches die Wechselwrkg. des Moleküls mit allen entfernten Ladungen u. fernwirkenden Feldern im Dielektrikum bestimmt. Für kugelförmige Moleküle wächst das Verhältnis μ^*/μ von $1 - \frac{3}{2}$, wenn die DE. der Umgebung von 1 auf ∞ steigt. Sowohl μ wie μ^* erreicht einen Grenzwert für $\epsilon \rightarrow \infty$. Demgemäß braucht kein CURIE-Punkt zu existieren. — Die Formeln, die sich für reine polare Fll. ergeben, sind ähnlich denen, die WYMAN (vgl. vorst. referierte Arbeit) auf Grund von empir. Feststellungen vorgeschlagen hat. Für Lsgg. polarer Moleküle in unpolaren Fll. werden die Aussagen der älteren Theorie weitgehend aufrecht erhalten, lediglich mit kleinen Abweichungen, die in qualitativer Übereinstimmung mit den Verss. von HORST MÜLLER (vgl. C. 1934. II. 206) stehen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1486—93. 5/8. 1936. New Haven, Conn., Yale Univ., Dept. of Chemistry.)

MARTIN.

W. D. Kumler, *Das Dipolmoment des Ammoniaks in Lösung*. Durch eine qualitative Überlegung wird gezeigt, daß bei geeignetem Verhältnis der Relaxationszeit zu der Zeit, in welcher das N-Atom des NH_3 -Moleküls einmal durch die Ebene der drei H-Atome hindurchschwingt u. damit das Vorzeichen des Dipolmomentes umkehrt, eine starke Erniedrigung des durch Messung festgestellten Dipolmomentes des NH_3 -Moleküls zu erwarten ist. Es werden Messungen vorgenommen an Lsgg. von Ammoniak in Bzl. u. in n-Heptan mit den Ergebnissen: $\mu = 1,38 \cdot 10^{-18}$ bzw. $\mu = 1,43 \cdot 10^{-18}$. Die Erniedrigung des Momentes in Lsg. gegenüber dem Moment des gasförmigen NH_3 ($\mu = 1,47 \cdot 10^{-18}$) ist somit gering u. muß als Lösungsm.-Effekt gedeutet werden. Aus dem Ergebnis folgt, daß die Relaxationszeit in obigen Lsgg. kleiner ist als die Durchschwingzeit des N-Atoms. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1049—50. 5/6. 1936. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Chem. Lab. u. College of Pharmacy.)

MARTIN.

P. A. Thiessen, A. Winkel und K. Herrmann, *Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum*. Eingangs werden die bisherigen Theorien der permanenten Ladungen in erstarrten Dielektriken: die Dipoltheorie, die piezoelekt. Theorie u. die Entmischungstheorie krit. besprochen; alle drei reichen nicht zur völligen Erklärung der vorliegenden Verss. aus. — Die Verss. der Vff. wurden an einem Gemisch von gleichen Teilen Carnaubawachs u. Kolophonium durchgeführt; Paraffin, das wegen seines einfacheren chem. Aufbaues vorzuziehen wäre, erwies sich als ungeeignet. Die Herst. der Proben wird beschrieben. — Bei Proben mit Formierungsfeldstärken (Feldstärke beim Erstarren) von 100—10 000 V/cm nimmt die Ladung der Platten während des ersten Monats der Aufbewahrung ab, um dann konstant zu bleiben; die Höhe der Ladungen geht den Feldstärken symbath. Bei den mit höheren Feldstärken hergestellten Proben ist der Ladungssinn anfangs derselbe wie bei den mit niedrigen Feldstärken hergestellten (Anodenschicht negativ, Kathodenschicht positiv). Es tritt jedoch ein rascher Abfall der Ladungen ein, die in wenigen Tagen auf Null absinken, gefolgt von einer Umkehr des Ladungssinnes. Nach 1—2 Monaten nähern sich die Ladungen einem konstanten Endwert mit den anfänglichen Ladungen entgegengesetztem Vorzeichen, aber etwa gleicher Größe. — Weiter wurde der Einfluß des Elektrodenmaterials untersucht, da durch dieses Oberflächenladungen erzeugt werden. Zur Unters. gelangten Stanniol, Platin, V 2 A-Stahl, Nickel, Kupfer, Messing, Aluminium; die geringsten Berührungsladungen ergab Nickel. — Außer durch Erstarrung im elektr. Feld u. durch Berührung können starke Aufladungen auch durch Reibung u. durch Behandeln von festen, nicht beim Erstarren formierten Proben im elektr. Feld erzeugt werden; diese Aufladungen haben die gleiche Größenordnung wie die vorgenannten u. sind ebenfalls prakt. unbegrenzt haltbar. — Die Verteilung der Ladungen über die Dicke der Proben wurde dadurch untersucht, daß die Proben mittels

eines geerdeten Metallschabers schichtweise abgetragen wurden. Im Felde bei Feldstärken unter 10 kV/cm erstarrte Proben zeigten einen starken Ladungsabfall in den äußersten Schichten, der, allmählich abnehmend, weit in die Proben hineinreichte; in der Mitte herrschte eine über einen Dickenbereich konstante negative Ladung (die Proben wiesen eine negative Überschußladung auf). Proben, die erst im erstarrten Zustand der Einw. eines elektr. Feldes ausgesetzt wurden, zeigten einen ähnlichen Verlauf der Raumladungsverteilung, nur mit geringer Tiefenerstreckung u. umgekehrtem Vorzeichen. Bei über 10 kV/cm formierte Proben zeigten einen steilen Abfall der Raumladungen; dicht unter der Oberfläche sind Schichten mit gegenüber der Oberfläche umgekehrtem Vorzeichen, zwischen deren Extremwerten ein nahezu linearer Übergang erfolgt. Dieser Verlauf wird als Überlagerung der beiden vorstehenden Ladungsverteilungen („innere“ u. „äußere Polarisation“) aufgefaßt. Dabei entsteht die innere Polarisation dadurch, daß die zu den Elektroden wandernden Ionen des Wachsgemisches Raumladungen aufbauen, die beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten werden, während die äußere Polarisation als Folge der Einwanderung von Ladungsträgern aus der Grenzschicht oder den Elektroden entsteht. Die Überlagerung dieser beiden Effekte erklärt auch die nach Formierung bei hohen Feldstärken nach längerer Zeit beobachtete Ladungsumkehr. — Die durch Reiben erzeugten Ladungen sitzen, wie durch stufenweises Abschaben zu ersehen ist, in der alleräußersten Oberflächenschicht. — Durch Kontrollvers. wurde nachgewiesen, daß durch das Abschaben mit geerdetem Schaber weder Reibungselektrizität entsteht, noch Raumladungen vernichtet oder auf die neu entstehenden Oberflächen verschleppt werden. (Physik. Z. 37. 511—20. 15/7. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) BÜCHNER.

Hans Betz, *Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Rummel: Versuche über den Aufbau dünner elektrolytisch erzeugter Oxydschichten.* (Vgl. RUMMEL, C. 1936. II. 2677.) Vf. weist auf Vers. von JUST (C. 1933. I. 3891) hin, deren Ergebnisse nicht mit den von RUMMEL für die Durchschlagspannung von Tantaloxyschichten gegen Hg als Kathode erhaltenen übereinstimmen. (Z. Physik 102. 548. 18/9. 1936. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. für Allgemeine Elektrotechnik.) BÜCHNER.

Theodor Rummel, *Antwort auf die Bemerkung von H. Betz zu meiner Arbeit: „Versuche über den Aufbau dünner elektrolytisch erzeugter Oxydschichten“.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß er u. JUST verschiedene Meßanordnungen verwendeten, u. daß auch der Grad der Politur der Oxydschichten eine Rolle spielen dürfte. (Z. Physik 102. 549. 18/9. 1936. Berlin-Charlottenburg.) BÜCHNER.

J. A. V. Fairbrother, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Leitungsvorgängen in Halbleitern.* Vf. benutzt die LANGMUIRSche Sondenmethode zu Leitfähigkeitsunters. an isolierenden bzw. halbleitenden Stoffen. Der betreffende Halbleiter, beim Vf. ausschließlich Aluminiumoxyd, wurde auf einen elektr. heizbaren W-Draht sorgfältig aufgetragen derart, daß sich keine Risse im Überzug ausbilden. Dieser Körper befindet sich als Sonde in einer Niederdruck-Quecksilberdampfentladung. Die Leitungsströme durch eine solche Aluminiumoxydschicht von etwa 0,2 mm Dicke zwischen W u. Plasma in beiden Richtungen werden bei verschiedenen Temp. bis zu 250 V gemessen. Bei hohen Temp. ist die Leitfähigkeit größer in der Elektronenstromrichtung Metall → Oxyd → Plasma. Die Leitfähigkeit ändert sich mit der Temp. gemäß der WILSONSchen Theorie für den Elektronenhalbleiter. Die WILSONSche Energiedifferenz beträgt zwischen 1280 u. 1725° absol. 2,9 eV, darüber 6,6 eV. Die krit. Temp. 1725° absol. entspricht annähernd der Sinterungtemp. des Al₂O₃. Auf den Anteil der Elektronendiffusion bei den Unters. von REIMANN, TRELOAR, LOWRY an der therm. Emission von oxydbedeckten Kathoden wird hingewiesen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 157. 50—66. 1/10. 1936. Rugby, Brit. THOMSON-HOUSTON Co., Res. Lab.) ETZRODT.

Werner Hartmann, *Elektrische Untersuchungen an oxydischen Halbleitern.* Die elektr. Leitfähigkeit gesintertter Plättchen von Al- sowie Ta-Oxyd wird gemessen. Die Raumerfüllung beträgt etwa 89%. Die Oxyde werden einer Temp.-Behandlung im Vakuum, O₂ u. H₂ ausgesetzt. Der elektr. Widerstand steigt mit steigendem Sauerstoffgeh., d. h. die genannten Oxyde sind Red.-Halbleiter. Außerdem wird die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt. Mit der Verbesserung der Leitfähigkeit der Proben (bei Sauerstoffentzug) ist eine Abnahme des Temp.-Koeff. der elektr. Leitfähigkeit verbunden. Bei Uranoxyd, einem Oxydationshalbleiter, zeigt die Messung des Halleffektes, daß die Leitfähigkeit auf einer Lochleitung beruht. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist kleiner als z. B. beim Cu₂O. Die Beweglichkeit ist abnorm klein

beim CuO, dessen Hallkonstante als negativ befunden wird. Die Zahl der Störstellen ist mit 10^{21} /ccm wesentlich größer als beim Uranoxyd (3×10^{18}). (Z. Physik 102. 709—33. 6/10. 1936. Berlin-Siemensstadt, Forschungs-Laboratorium II der Siemenswerke.)

BRUNKE.

F. A. Makowski, *Die Potentialverteilung in den Elektronenhalbleitern und die Bildung der Sperrschicht an der Grenze Metall-Halbleiter*. In Fortführung der Unterss. von NASSLEDOW u. NEMENOW (C. 1936. I. 26) wird an den Halbleitern Se, Cu₂O, V₂O₅, MoO₃ bei angelegter Spannung der Potentialabfall durch Sonden untersucht. An den Übergangsstellen Elektrode-Halbleiter treten Potentialsprünge auf, deren Größe von der Richtung der angelegten Spannung unabhängig ist, jedoch mit sinkender Temp. steigt u. mit steigender, angelegter Spannung relativ kleiner wird. Der Potentialprung findet sich sowohl beim Aufsublimieren der Elektrode (Au, Ag, Cu, Pb, Fe) also auch beim Auftragen durch Kathodenzerstäubung, beim Cu₂O auch bei Herst. der Elektrode durch oberflächliche Red. Graphitelektroden ergeben einen kleineren Sprung. Beim Se bewirkt intensive Beleuchtung der Übergangsstelle zur Elektrode, daß der Sprung verschwindet. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 6. 329—38. 1936. Leningrad.)

STACKELBERG.

F. Seidl, *Elektrische Leitfähigkeit von mechanisch beanspruchten Seignettesalzkrystallen*. Nach Verss. in Gemeinschaft mit H. Prokesch. Die Unterss. wurden in dem von SEIDL u. HUBER (C. 1936. I. 3088) angegebenen Druckapp. durchgeführt. Als Meßinstrument diente ein Quadrantenelektrometer. Die Belastung wirkte teilweise während des ganzen Meßvorganges, teilweise als Vorbelastung, teilweise erst, nachdem die Dauerleitfähigkeit erreicht war. — Als Versuchsobjekte dienten Einkristalle, die möglichst wenig bearbeitet wurden. Die Elektroden bestanden meist aus Hydrokollag mit aufgeklebten Messingplatten. — Die Trocknung geschah mit H₂SO₄. Die Messungen wurden bei Temp. von 22—24° vorgenommen. Die Belastung betrug bis 60 kg, die elektr. Feldstärke 200—300 V/cm. — Die Vers.-Ergebnisse werden ausführlich wiedergegeben. Der anomale Ladungsstrom läßt sich für kleine Zeitintervalle durch die KOHLRAUSCHsche Näherungsformel wiedergeben. Der spezif. Widerstand betrug bei 24° etwa 10^{13} — 10^{14} Ω·cm. Krystalle mit Rissen u. Sprüngen ergaben Leitfähigkeitswerte, die um Zehnerpotenzen höher lagen als die unverletzter Krystalle. Krystalle, die unterhalb der Elastizitätsgrenze beansprucht wurden, zeigten vorübergehende Leitfähigkeitserhöhung. (Z. Physik 101. 234—54. 20/6. 1936. Wien, Univ., I. Physikal. Inst.)

BÜCHNER.

N. D. Morguliss, M. P. Bernadiner und A. M. Patiocha, *Zur Frage der Temperaturabhängigkeit der Kathodenzerstäubung*. Vff. untersuchten die Temp.-Abhängigkeit des krit. Potentials der Zerstäubung u. des Zerstäubungsgrades. Die Verss. zur Best. des krit. Zerstäubungspotentiales wurden mit der Anordnung von MORGULISS u. BERNADINER (C. 1935. I. 1503) ausgeführt. Als Zerstäubungsobjekt diente ein thoriertes Wolframdraht. Die Zerstäubung erfolgte in Hg-Atmosphäre. Als Kriterium für den Beginn der Zerstäubung diente der dabei auftretende Abfall des aus dem thorierten Wolframdraht austretenden Elektronenstromes. Es wurde gefunden, daß die krit. Energie der Zerstäubung von der Temp. des Zerstäubungsobjektes im untersuchten Temp.-Bereich 1350—1750° absol. unabhängig ist. Oberhalb 1750° absol. ist die Messung wegen der dann einsetzenden Diffusion der Thoriumatome im Draht u. der dadurch verursachten Sekundärprozesse, unterhalb 1350° absol. wegen der zu geringen Elektronenemission des thorierten Drahtes nicht möglich. — Für die Unterss. des Zerstäubungsgrades wurde eine Apparatur verwendet, die eine Entladungsstrecke, bestehend aus einer Oxydkathode mit gegenüberstehender Molybdänanode, u. eine senkrecht dazu angeordnete Wolframdrahtspirale als Zerstäubungsobjekt enthielt. Die Spirale konnte elektr. geheizt werden. Die Apparatur war mit Hg-Dampf gefüllt u. wurde ständig ausgepumpt. Die Menge des zerstäubten Materials wurde durch Messung des Widerstandes der Wolframspirale in k. Zustand bestimmt. Der Zerstäubungsgrad N wurde berechnet zu $N = (e/m) \cdot (\bar{M}_0/I \cdot t) [1 - (R_0/R)]$ (Atom/Ion) (e = Ladung, m = M. der zerstäubten Ionen; \bar{M}_0 = Anfangsmasse, R_0 = Anfangswiderstand des Drahtes; R = Widerstand nach der Zeit t , I = Stromstärke des zerstäubenden Ionenstromes). Die Temp. des Wolframfadens betrug 800—2000° absol.; die obere Grenze war durch die merkliche therm. Verdampfung des Fadenmaterials gegeben, die untere lag bei der Temp., die der Draht ohne zusätzliche Heizung infolge der Energie der bombardierten Ionen annahm. Die Messungen ergaben, daß inner-

halb der Meßgenauigkeit kein Einfluß der Temp. auf den Zerstäubungsgrad des reinen Wolframs festzustellen ist. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 302—16. 1936. Kiew, Physikal. Inst. der Ukrain. Akademie der Wissenschaften.) BÜCHNER.

N. D. Morguliss, *Zur Frage der thermoelektrischen Emission in starken elektrischen Feldern*. Vf. berechnet die Menge der Elektronen, die eine Glühkathode verlassen, indem sie durch den Potentialberg hindurchgelangen. Bei Feldstärken von 10^6 V/cm wird diese Menge beträchtlich, sie wird allerdings experimentell schwer nachzuweisen sein, da die über den Berg gelangenden Elektronen stets stark überwiegen. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 6. 339—45. 1936. Kiew, Phys. Inst. d. Ukrain. Akad. d. Wiss.) STACKELBERG.

L. N. Dobretzov und **G. A. Morozov**, *Thermische Ionenemission von mit Barium bedecktem Wolfram*. Vff. untersuchten die Wechselwrg. von Bariumatomen mit der Oberfläche von Wolfram. Die Meßapparatur war der von DOBRETZOV ähnlich u. bestand im wesentlichen aus einem Wolframdraht, der von der zylindr. McBelektrode u. je einer vor u. hinter dieser angeordneten zylindr. Schutzelektrode umgeben ist, einem elektr. Ofen zur Erzeugung eines Ba-Dampfstrahles u. einem zwischen Draht u. Ofen angeordneten Blenden- u. Verschlusssystem. Der Wolframdraht war so angeordnet, daß er bei geöffnetem Verschuß dem Ba-Dampfstrahl ausgesetzt war. — Bei Drahttemp. oberhalb 1800° absol. war der Draht frei von Ba, während er bei tieferen Temp. von einer mit fallender Temp. zunehmenden Schicht Ba bedeckt war. — An dem glühenden Wolframdraht wird ein Teil der auftretenden Ba-Atome ionisiert. Die Zahl der beim Auftreffen ionisierten Ba-Atome ist bei Drahttemp. über 1800° absol. wiederzugeben durch die Formel: $n^+/n = \frac{1}{2} e^{-(V-\psi)/kT}$ mit n^+ = Zahl der entstehenden Ionen, n = Zahl der neutralen Atome, die vom W-Draht verdampfen, ψ = Austrittsarbeit des W ($4,56$ V), V = Ionisationspotential von Ba ($5,19$ V), e = Ladung des Elektrons, k = BOLTZMANNsche Konstante, T = Temp. des Drahtes. — Drähte, die in k. Zustand mit einer Ba-Schicht bedampft worden waren, zeigten eine Elektronenemission, die nach dem Erhitzen des Drahtes erst rasch, dann allmählich langsamer werdend abnahm, um so rascher, je höher die Temp. des Glühdrahtes war. — Weiter wird die Verdampfungswärme der Ba-Atome vom W u. ihre Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad untersucht. Für die Verdampfungswärme wird ein Wert von $\lambda = (151\ 000 \pm 10\ 000)$ cal/mol angegeben, u. für ihre Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad Θ : $d\lambda/d\Theta = -27\ 000$ cal/mol für einen Bereich $0,3 \leq \Theta \leq 0,7$. — Ferner werden Werte für die mittleren Verweilzeiten der Ba-Atome auf dem W für verschiedene Temp. u. Θ -Werte angegeben. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 352—61. 1936. Leningrad, Univ., Physical Inst., Electrophysical Dep.) BÜCHNER.

W. B. Nottingham, *Einfluß der Kristallstruktur auf die Elektronenemission von „218“-Wolframdraht*. Vf. untersuchte die Energieverteilung der Elektronenemission von 218-Wolfram-Einkristalldrähten einer Länge von 2,5—10 mm. Längs des Umfangs ergaben sich abwechselnd je 6 Zonen starker u. schwacher Emission. Beim Feld Null waren die Ergebnisse nicht eindeutig. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Drähten war nicht so gut, wie bei thorierten Drähten. Es wird angenommen, daß die Emission thorierteter Fäden weit gleichförmiger ist, als die der 218-Drähte. Eine Näherungstheorie gibt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, unter der Annahme, daß die Austrittsarbeit sinusförmig variiert mit einer maximalen Differenz von 0,5 Volt. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 4. 12. 5/6. 1936. Massachusetts Inst. of Technology.) BÜCHNER.

* **A. Dobroljubski**, *Über die Wechselbeziehung zwischen der sekundären Elektronenemission mit Photoempfindlichkeit und dem Thermoioneneffekt*. Es werden die Schichten Cs-Cs₂O-Ag, Cs-Cs₂O-Ni u. Cs-Cs₂O-Cu auf ihre sekundäre Elektronenemission hin untersucht. Der Koeff. (δ) der sekundären Emission wird in der Hauptsache durch die integrale Empfindlichkeit im Ultravioletten bestimmt, d. h. die sekundäre Emission entsteht in der Oberfläche der Unterlage (Cu, Ag, Ni) u. auch in der Schicht Cs₂O. Man erhält deshalb Schichten ohne Photoempfindlichkeit im Sichtbaren jedoch mit n. sekundärer Emission. Wird die Schicht Cs-Cs₂O-Ag ergänzend ausgepumpt, so beobachtet man eine steigende Empfindlichkeit gegen weißes Licht, während δ nach Erreichung eines Maximums wieder abnimmt. Auch für die Schichten Ag₂O-Ag u. mehratomige Cs-Schichten auf Ag₂O-Ag fehlt ein Zusammenhang zwischen der dyna-

*) Photoelektr. Unters. in organ. Systemen vgl. S. 57.

tronen- u. der Photoempfindlichkeit gegen weißes Licht. Ag₂O-Ag besitzt keine meßbare Photoempfindlichkeit, während $\delta = 1,2$ bei 150 V ist, d. h. genau so groß wie bei mehratomigen Cs-Schichten. Bei Potentialerhöhung wird eine Sättigung der sekundären Emission erreicht. Diese beruht nicht auf einer Zerstörung der Raumladung, sondern auf einer Aussaugung der Unterlage von Elektronen durch die Cs₂O-Schicht. Die Thermoionenemission hat ihren Ursprung ebenfalls in tieferen Schichten als die Photoemission. (Z. Physik **102**. 626—28. 25/9. 1936. Leningrad, Lab. für die 2. Elektroformung.) BRUNKE.

M. F. Jamieson, T. E. Shea und P. H. Pierce, *Die Photozelle und ihre Wirkungsweise*. Nach einer Übersicht über die Art der Photoempfindlichkeit der Metalle, der Angabe der Austrittsarbeiten verschiedener Elemente u. der spektralen Empfindlichkeitskurven der Alkalimetalle, werden die Eigg. zusammengesetzter Photoschichten besprochen. Besonders die Eigg. der Cs-O-Ag-Photozelle werden aufgezeigt u. Vakuumzellen mit gasgefüllten Zellen verglichen. (J. Soc. Motion Picture Engr. **27**. 365—85. Okt. 1936. New York, Bell Telephone Laboratories.) BRUNKE.

H. Lessheim, *Diamagnetismus und Teilchengröße*. Die Unterss. über den Einfluß der Größe kleiner Teilchen auf den Diamagnetismus haben zu zwei verschiedenen Ansichten geführt: Abhängigkeit der Ergebnisse von der Oberflächengröße (RAO, C. **1936**. II. 1129) u. Fälschung der Ergebnisse durch das Auftreten chem. Rkk. bei kleinen Substanzeinheiten (BHATNAGAR, C. **1936**. II. 761). Zur Klärung der Widersprüche unternimmt Vf. eine krit. Betrachtung der gesamten Ergebnisse des Gebietes. Er kann zeigen, daß die theoret. Ausführungen RAOS auf falschen Voraussetzungen über die Bindungsverhältnisse in einem Krystallgitter aufgebaut worden sind u. daß der Einfluß einer Vergrößerung der Oberfläche auf den Diamagnetismus zu klein ist, um die beobachtete Abnahme zu erklären. Vf. stimmt dagegen der Erklärung BHATNAGARS vollständig zu. (Current Sci. **5**. 119—27. Sept. 1936.) FAHLENBRACH.

E. Justi, *Über die Beeinflussung von Umwandlungstemperaturen durch ein äußeres Magnetfeld*. Wenn die verschiedenen Phasen eines einheitlichen Stoffes magnet. sind, dann ändert sich ihre Energie in einem Magnetfeld verschieden stark u. das Gleichgewicht zwischen den Phasen muß durch das Magnetfeld gestört werden. KAPITZA hat bei O, wo die Suszeptibilitätsunterschiede der gasförmigen, fl. u. γ -kristallinen Phase besonders groß sind, vergeblich nach einem Einfluß magnet. Felder auf die Umwandlungstemp. gesucht. Vf. berechnet mit Hilfe des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik aus dem Suszeptibilitäts- u. Entropiesprung beim Umwandlungspunkt die Größe des Effektes. Danach muß man bei O in einem Magnetfeld von 10^4 Oerstedt eine F.-Erhöhung von $\frac{3}{10000}^\circ$ erwarten, bei der α - γ -Umwandlung des Fe eine Erhöhung der Umwandlungstemp. um $\frac{2}{1000}^\circ$. Diese Effekte sind experimentell natürlich nicht meßbar. (Physik. Z. **37**. 766—68. 1/11. 1936. Berlin-Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanstalt.) FAHLENBRACH.

L. F. Wereschtschagin, L. W. Schubnikow und B. G. Lasarew, *Die magnetische Suszeptibilität von metallischem Cer*. Vff. zeigen an dem gleichen Cerpräparat, das auch DROSHINA u. JAANUS (C. **1936**. II. 3638) zur magnetotherm. Unters. verwandt haben, im Gegensatz zu diesen Autoren, daß metall. Cer nicht dem CURIE-WEISZschen Gesetz: $\chi(T - \Theta) = C$ im Temp.-Bereich von 20—300° K folgt. Das Präparat zeigte eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der magnet. Feldstärke im Sinne einer ferromagnet. Verunreinigung, was von DROSHINA u. JAANUS übersehen worden ist. Bei Erniedrigung der Temp. entfernt sich die $1/\chi$ - T -Abhängigkeit immer mehr von einer Geraden. Bei sehr tiefen Temp. erscheint eine neue Gerade mit anderer Neigung. Da die Neigung der Geraden ein Maß für das magnet. Moment ist, ist das magnet. Moment von der Temp. abhängig. Eine Erklärung wird durch eine Aufspaltung des Cerions im Felde des Gitters gegeben. Die von TROMBE (C. **1934**. II. 1425) zwischen 103 u. 200° K gefundene starke Temp.-Hysteris tritt an dem Präparat der Vff. nicht auf. (Physik. Z. Sowjetunion. Sond.-Nr. **1936**. 107—10. Juni. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) FAHLENBRACH.

Audrey W. David und James F. Spencer, *Magnetische Suszeptibilität von binären Thalliumlegierungen*. Es wurde die Abhängigkeit der spezifischen magnet. Suszeptibilität der vollständigen Legierungssysteme von Thallium mit Wismut u. mit Cadmium von der Konz. gemessen. Die Legierungen wurden sowohl frisch hergestellt, als auch längere Zeit im Vakuum dicht unterhalb des F. getempert. Die Suszeptibilitäten der reinen Metalle stimmen mit den Ergebnissen anderer Autoren gut überein. Im System Bi-Tl zeigt die Suszeptibilität zwei Maxima bei bzw. 36 u. 71% Tl, die als das Vorhanden-

sein der beiden intermetall. Verb.: Bi_5Tl_3 u. Bi_2Tl_3 angesehen werden müssen. Der Unterschied in den Suszeptibilitäten zwischen den getemperten u. den ungetemperten Bi-Tl-Legierungen beträgt bis zu 12%, läßt aber keine Regelmäßigkeiten erkennen. Die Suszeptibilität-Konz.-Kurve im System Tl-Cd zeigt keine Unregelmäßigkeiten. Sie folgt dem Additionsgesetz des Magnetismus. Die Tl-Cd-Legierungen sind daher reine Mischungen. Die magnet. Resultate sind mit anderen physikal. Ergebnissen an denselben Legierungen in Übereinstimmung. (Trans. Faraday Soc. 32. 1512—16. Okt. 1936. London NW 1, BEDFORD College.) FAHLENBRACH.

* Carlos E. Prélât, *Die Stärke von Säuren und Basen*. Zusammenfassende Darst. der Theorie von BRÖNSTED u. ihrer Folgerungen. (Chemia 10. 319—29. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

Robert Schwarz, Fritz Heinrich und Erika Hollstein, *Beiträge zur Chemie des Germaniums*. 17. Mitt. *Über das elektrochemische Verhalten des Germaniums*. (16. vgl. C. 1936. I. 4698.) Vff. untersuchen ausführlich das elektrochem. Verh. des Ge an Hand von Potentialmessungen u. Abscheidungselektrolysen. — Bei Potentialmessungen mit Ge-Elektroden konnten die von HALL u. KÖNIG (C. 1934. I. 1785) erhobenen Befunde nicht bestätigt werden. Für die von HALL u. KÖNIG angegebene Kette $\text{Ge}^{\text{elektr.}}/\text{n-ZnSO}_4/\text{n-KCl, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ konnte keine Konstanz oder Reproduzierbarkeit der EK.-Werte festgestellt werden, da in lufthaltigen Lsgg. der Ge-Überzug der Cu-Elektrode außerordentlich rasch angegriffen wurde. Bei O_2 -freier Lsg. u. in CO_2 -Atmosphäre wies die Kette $\text{Ge}^{\text{elektr.}}/0,5\text{-n. HClO}_4 + 0,025\text{-n. GeO}_2/0,1\text{-n. HCl}/0,1\text{-n. HCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ einigermaßen Konstanz auf bei einer EK. von rund 0,198 Volt. Die im ganzen unbefriedigenden Ergebnisse mit $\text{Ge}^{\text{elektr.}}$ -Elektroden werden auf verschiedenen große H_2 -Okklusionen in der Metalloberfläche zurückgeführt, da sich bei der Ge-Abscheidung H_2 mit ausscheidet. Mit geschmirgelten Ge-Krystallen als Elektroden wurden ebenfalls EK.-Werte gemessen, die mit der Vers.-Dauer stark abnahmen. Verss. mit germanisiertem Ge oder Pt verliefen völlig ergebnislos, da hier keine homogenen Ge-Überzüge erreicht werden können. Einigermaßen Konstanz u. Reproduzierbarkeit ließ sich nur mit natürlichen Ge-Krystallen als Elektroden erreichen, wobei die Kette $\text{Ge}^{\text{kryst.}}/0,5\text{-n. HClO}_4 + 0,05\text{-n. GeO}_2/\text{n. HCl, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ eine durchschnittliche EK. von 0,093 V ergab, wobei die Werte langsam ansteigen. Um zu untersuchen, ob es sich hier um das Potential $\text{Ge}/\text{Ge}^{\text{IV}}$ handelt, wurden geringere GeO_2 -Konz. gewählt, wobei jedoch die EK. absank, statt anzusteigen. Vff. schließen daraus, daß sich in Lsg. ein verwickeltes Gleichgewicht zwischen Ge^{IV} , HGeO_3^- u. GeO_3^{2-} -Ionen einstellt, das jedoch auf Grund der vorliegenden Messungen nicht überprüft werden konnte. Die Best. eines Normalpotentials $\text{Ge}/\text{Ge}^{\text{IV}}$ in wss. Lsgg. ist jedoch aus diesem Grunde nicht möglich. — *Verss. zur quantitativen elektrolyt. Abscheidung von Ge*. Ge läßt sich aus Alkali- CO_3^{2-} , $-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $-\text{PO}_4^{3-}$ -OH' u. tartrathaltiger Lsg. abscheiden, jedoch ist die Abscheidung nicht quantitativ. NH_4^+ stört. Es wurden die Kathodenpotential-Stromdichtekurven aufgestellt. In saurer Lsg. lagen die Verhältnisse ungünstig, da neben Ge sehr bald H_2 abgeschieden wird, so daß durch Hydrid-bldg. die H_2 -Überspannung weiter herabgesetzt wird u. bald nur noch H_2 abgeschieden wird. Depolarisatoren wie Persulfat verhindern zwar die H_2 -Bldg., lösen aber das ausgeschiedene Ge sofort wieder auf. In alkal. Lsg. liegen die Verhältnisse ähnlich u. es wird nach Bldg. einer zusammenhängenden Ge-Schicht nur noch H_2 abgeschieden. (Amalgamieren der Elektrode ist ohne Erfolg.) Verss., das abgeschiedene Ge durch Mitausscheidung eines anderen Metalles vor H_2 -Einw. zu schützen, waren von Erfolg begleitet. Mit großen Zn-Überschüssen ließ sich in alkal. Lsg. bei 85—90° Ge quantitativ abscheiden, jedoch waren infolge zu großer Abscheidungsgeschwindigkeit Ungenauigkeiten durch Lsg.-Einschlüsse gegeben. Bei der Mitausscheidung mit Sn nach SCHÜRSMANN u. ARNOLD (Chemiker-Ztg. 34 [1910]. 1117) wird jedoch Ge quantitativ u. fehlerfrei mit abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte aus Cl-freier Sn^{IV} -Oxalatlg. (Sn : Ge = 2 : 1) mit Germanatgeh., 150 cem + 25 g KOH bei 85—90° mit verzinneter Kathode. Cl^- , Na^+ , NH_4^+ u. Sn^{II} stören die Abscheidung. (Z. anorg. allg. Chem. 229. 146—60. 27/10. 1936. Königsberg, Univ., Chem. Inst.) MECKBACH.

Vincenzo Figliolia, *Effetto termoionico e fotoelettrico*. Pompei: Scuola tip. Pontificia 1936. (52 S.) 16°. L. 4.

*) Elektrochem. Unters. an organ. Systemen vgl. S. 57.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Simon De Backer, *Eine neue Form der dynamischen Gasgleichungen*. Durch Umformung des Impulserhaltungssatzes eines strömenden Gases unter Einführung gewisser Hilfsgrößen wird eine Gleichung erhalten, aus der sich unter gewissen Näherungsannahmen die klass. Beziehungen von STOKES-NAVIER u. die Wärmeleitungsgleichung eines einatomigen Gases ergeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1913—15. 3/6. 1935.) WOITINEK.

Erich Hückel, *Zur Theorie binärer Lösungen*. Zusammenfassung. Im ersten Abschnitt werden die thermodynam. Grundlagen der Theorie binärer Lsgg. nach folgenden Gesichtspunkten behandelt: Allgemeines über die Thermodynamik idealer u. wirklicher Lsgg., Theorie der Dampfdruckerniedrigung als Beispiel, Bedeutung der Mol.-Gewichte in Lsgg., thermodynam. Theorie des osmot. Druckes, ideale Lsgg. u. VAN'T HOFFSches Gesetz, calor. u. therm. Zustandsgleichung. Der zweite Abschnitt umfaßt das spezielle Problem des thermodynam. Verh. von Lsgg., die größere Kettenmoll. enthalten, nach den Arbeiten von MEYER u. LÜHDEMANN (C. 1935. I. 3410). Vf. gibt eine eingehende Kritik der bisherigen Deutungsvers., insbesondere wird die FREDENHAGENSche Theorie der Dampfdruckerniedrigung (vgl. unter anderem C. 1936. I. 1589) als nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment u. als theoret. unbegründet abgelehnt. Abschließend wird endlich eine statist. Ableitung für die Mischungsentropie u. den osmot. Druck idealer Lsgg. gegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 753—78. Okt. 1936. Stuttgart, Techn. Hochsch., Inst. f. theoret. Physik.) WEIBKE.

* **Emile Mathias**, *Über die Krümmung des Dichtedurchmessers*. Vf. berechnet für einige Temp. Werte für die von der Temp. linear abhängige Krümmung (c) des D.-Durchmessers von Kohlenoxyd, Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol, sowie Mittelwerte für die Krümmungen des D.-Durchmessers von 2^d organ. Stoffen, SnCl₄, N₂, Ar, O₂ u. H₂. Ferner werden Werte für den Quotienten c/M (M = Mol.-Gew.) der einzelnen Stoffe angegeben, jedoch ist c/M selbst in den natürlichen Gruppen der organ. Stoffe keineswegs konstant. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1902—05. 3/6. 1935.) WOITINEK.

C. Robert, *Dampfdruckmessungen an Indiumhalogeniden*. Die benutzte Meßanordnung u. ihre Arbeitsweise wird ausführlich beschrieben. Sie besteht in der Hauptsache aus einem Spiralmanometer, dessen Konstruktion es gestattet, während der Dampfdruckmessungen zugleich die Absorptionsspektren der untersuchten Dämpfe aufzunehmen. Die Dampfdrucke werden auf 1 mm, die Temp. mit Ni-NiCr-Thermoelementen auf $\pm 2^{\circ}$ genau gemessen. Eine Kontrollmessung mit Al₂Cl₆, dessen Dampfdruckkurve u. Kp. genau bekannt sind, erweist die Zuverlässigkeit der Apparatur. Die Resultate werden in zahlreichen Tabellen u. Kurven gegeben. Bei den 2-wertigen Salzen wird für die Verunreinigung durch 1-wertige an Hand der Absorptionsspektren, bei InCl₃ für anwesendes SO₂ graph. korrigiert. Bei den 1- u. 2-wertigen Halogeniden liegen die FF. unterhalb, bei den 3-wertigen oberhalb des Meßbereichs, so daß die angegebenen Dampfdruckgleichungen bei InCl₃ u. InBr₃ sich auf den festen, bei den übrigen auf den fl. Zustand beziehen. Aus den Dampfdruckkurven werden Gleichungen der Form $\log p_{\text{mm}} = -L/2,303 RT + C'$ abgeleitet, wo L die nach CLAUDEUS-CLAPEYRON berechnete mittlere Verdampfungswärme bedeutet, die sich innerhalb der untersuchten Temp.-Bereiche als gut konstant erweist. Ferner werden aus den Messungen die Kpp.₋₇₆₀ u. daraus die absol. krit. Temp. T_k mit Hilfe der Gleichung von GULDBERG-GUYE: $T_k = 1,55 \cdot T_{Kp}$ berechnet

	Temp.-Bereich	L cal/Mol	C'	Kp. ₋₇₆₀	T_k
InCl	300—590°	21200	8,03	608°	1366°
InBr	317—648°	20700	7,74	662°	1449°
InJ	397—688°	21500	7,66	711°	1525°
InCl ₂	340—478°	42100	14,98	485°	1175°
InBr ₂	335—611°	20500	7,84	632°	1403°
InCl ₃	390—486°	37800	13,62	498°*)	1195°
InBr ₃	225—365°	25900	11,67	371°*)	993°

*) Sublimationspunkte.

Die Regel von RAMSAY-YOUNG ist auf die In-Halogenide anwendbar. — Dampfdruckmessungen an den überhitzten Dämpfen zeigen, daß bei sämtlichen untersuchten

*) Thermochem. Unterss. an organ. Systemen vgl. auch S. 58.

Verbb. Temp.-Gebiete vorliegen, in denen die überhitzten Dämpfe dem idealen Gasgesetz gehorchen. Innerhalb dieser Gebiete bestehen die Dämpfe ausschließlich aus 2-, 3- oder 4-atomigen Molekülen. Eine merkliche Dissoziation tritt bis zu den höchsten gemessenen Temp. bei keinem der untersuchten Salze auf. Bei tiefen Temp. zeigen die überhitzten Dämpfe die bekannte Abweichung des Dampfdruckes nach unten gegenüber dem nach dem idealen Gasgesetz berechneten. — Durch die spektroskop. Aufnahmen werden die Unterss. von WEHRLI u. MIESCHER (C. 1934. II. 725) über die Absorptionsspektren der 2-atomigen Salze dahingehend ergänzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit der Bandensysteme *C* größer ist als die der Systeme *A*, *B*, die außerdem vom Chlorid über das Bromid zum Jodid abzunehmen scheint. Sowohl die Spektren der 3-atomigen, als auch die der 4-atomigen Verbb. weisen im Ultraviolett Kontinua auf, deren Maxima u. kurzwellige Grenzen im SCHUMANN-Gebiet zu liegen scheinen, u. die sich mit wachsendem Druck gegen längere Wellen hin ausdehnen. (Helv. physica Acta 9. 405—36. 1936. Basel, Physikal. Anstalt.) BANSE.

N. W. Kondyrew und **G. W. Beresowski**, *Die Dampfspannungen der gesättigten Lösungen und der Hydrate des Magnesiumchlorids*. Zur Messung der Dampfspannung des Systems $MgCl_2 \cdot H_2O$ wurde die stat. Methode von BOLTE u. von BREMER-FROHWEIN angewandt, wobei befriedigende Resultate erhalten wurden. Im einzelnen wurden die Dampfspannungen folgender Systeme bestimmt: 1. der gesätt. Lsgg. von $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ im Temp.-Gebiet 15—100°; 2. des Systems $MgCl_2 \cdot 6 H_2O - MgCl_2 \cdot 4 H_2O$ im Temp.-Gebiet von 20—150° u. 3. der Krystalle des 4-Hydrates im Temp.-Gebiet von 10—160°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschi Chimii] 5 (67). 1246—51. 1935.) KLEVER.

Jean Villey, *Über die Berechnung der energetischen Verluste bei der Verbrennung*. (Vgl. C. 1935. II. 2642. 2643.) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1921—23. 3/6. 1935.) WOITINEK.

K. Clusius und **H. Gutschmidt**, *Flammen von leichtem und schwerem Wasserstoff*. In einem senkrecht aufgestellten Rohr steigt eine Flamme bereits bei 4,1% H_2 in Luft bei Funkenzündung von unten auf, während 9% H_2 notwendig sind, damit eine stetig abwärts schreitende Flamme, bei Zündung von oben, zustande kommt. Nach HARTECK begünstigt die Konvektion der aufsteigenden h. Verbrennungsprod. die Diffusion des gut beweglichen Wasserstoffs in die Flammenfront hinein. Bei Zündung von oben ist dies nicht der Fall. Durch Unters. der unteren Entzündungsgrenze, bei der die Ausbreitung einer Flamme in Gemischen von leichtem oder schwerem Wasserstoff mit reinem Sauerstoff oder Gemischen von Sauerstoff mit inerten Gasen vor sich geht, wurde die HARTECKsche Erklärung gestützt. Zwischen reinem O_2 u. O_2-N_2 -Gemischen besteht kein Unterschied in der unteren Entzündungsgrenze. Bei Zündung von unten ist diese für H_2 bei 3,9% u. für D_2 bei 5,65%. Wird Neon oder schließlich Argon zu dem O_2 zugemischt, so nimmt die Wasserstoffkonz. sehr stark ab. Bei Zündung von unten liegt bei einem Gemisch mit 20% O_2 u. 80% Ar die Entzündungsgrenze für H_2 bei 2,73% u. für D_2 bei 3,75%. Bei Helium ist die Konvektion am schwächsten u. deshalb liegt hier die Entzündungsgrenze bei Zündung von unten für H_2 bei 5,76%, für D_2 bei 7,41% (20% O_2 , 80% He). Für Kr u. X wären noch kleinere Werte als für Ar zu erwarten. Zündet man H_2 -HD-Gemische von unten, so ist die Verbrennung dann, wenn die Flamme gerade noch existenzfähig ist, in der Nähe der Wand unvollständig, so daß ungefähr 30% des ursprünglich zugesetzten Wasserstoffs von der Verbrennung nicht erfaßt wird. Da die Flamme langsam im Rohr hochsteigt, hat H_2 besser Gelegenheit als HD, aus der Nähe der Wand in die Flammenzone hineinzu diffundieren u. zu verbrennen. Es tritt eine Anreicherung des schweren Isotops im Restgas ein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 498. Juli 1936. München, Nürnberg.) SALZER.

I. A. Ssutschew, *Die Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeit von der Anfangstemperatur der Gasmischung*. Experimentell werden Flammgeschwindigkeiten (*v*) von CO-Luftgemischen verschiedener Temp. gemessen. Die Vers.-Ergebnisse lassen sich durch die Formel $\lg v = mT + n$ wiedergeben, wo *m* u. *n* von der Zus. des Gases abhängige Koeff. sind. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] 6. 383—91. 1936. Moskau.) STACKELBERG.

L. Keffler, *Faktoren, die die Bildung von Salpetersäure im Verlauf der Verbrennung organischer Substanzen unter hohem Sauerstoffdruck beeinflussen*. (Vgl. C. 1935. I. 3572. II. 191.) Vf. führt Unterss. aus, um festzustellen, welche Faktoren die Bldg.

von HNO_3 bei der Verbrennung organ. Substanzen unter starkem O_2 -Druck beeinflussen. Es ergibt sich, daß die gebildete Menge HNO_3 der bei der Verbrennung entwickelten Wärmemenge oder der Temp.-Steigerung im Calorimeter proportional ist. Ferner ist sie proportional dem Druck in der Bombe u. dem Prod. aus Druckzunahme u. Temp.-Steigerung. Der HNO_3 -Geh. wächst mit der H_2 -Konz. im O_2 in der Bombe, doch ist die Abhängigkeit zwischen HNO_3 -Geh. u. N_2 -Zunahme nicht linear. Die bei 1° Temp.-Steigerung entwickelte HNO_3 -Menge zeigt Schwankungen, deren relative Amplitude um so höher ist, je höher die H_2 -Konz. Es zeigt sich, daß im O_2 Spuren verbrennbarer Verunreinigungen vorhanden sein müssen, die die Verbrennung des H_2 negativ katalysieren. (J. Chim. physique **32**. 741—49. 25/12. 1935. Liverpool, Univ., Inorganic Dep., Thermochem. Lab.) GAEDE.

A. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Wilder D. Bancroft, *Die Phasenregel in der Kolloidchemie*. Bei einer Betrachtung über die Anwendbarkeit der Phasenregel in ihrer gewöhnlichen Form auf kolloidchem. Rkk. kommt der Vf. zu dem Ergebnis, daß man sie auf reversible Gleichgewichte in kolloidalen Systemen anwenden kann unter der Voraussetzung, daß man ein festes Adsorbens nur so lange als eine einzelne Phase ansehen kann, wie die Zahl u. die Struktur unverändert bleiben u. vorausgesetzt, daß man von einer adsorbierten Substanz annimmt, daß sie keine neue Phase im Sinne der Phasenregel bildet, obwohl sie tatsächlich neue Phasen bildet. Als Beispiel wird die Einw. von NaOH auf Cellulose besprochen. Es wird gezeigt, daß die Anwendung der Phasenregel u. die röntgenograph. Unters. dieses Systems sich nicht widersprechen, sondern ergänzen. Während die Phasenregel nur die Anzahl der festen Phasen angibt u. nichts über die Form aussagt, in der die gel. oder peptisierte Substanz adsorbiert ist, zeigt die röntgenograph. Unters. die Form, in der die adsorbierte Substanz aufgenommen ist, sagt aber andererseits nichts aus über die Anzahl der festen Phasen. (J. physic. Chem. **40**. 43—45. Jan. 1936. Ithaca, New York, Departm. of Chem., Cornell Univ.) GOTTFRIED.

S. I. Djatschkowski, *Kolloidchemie der hohen Temperaturen*. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **1**. 513—23. 1935. — C. 1936. I. 3980.) V. FÜNER.

A. W. Kisselew, *Zur Frage der Struktur von Kieselsäuregelen*. Es wird der Einfluß der Entwässerung von SiO_2 -Gelen auf ihre Aktivität — gemessen aus der Benetzungswärme — untersucht. Als Ausgangsstoff dient ein durch Hydrolyse von SiCl_4 (Eingleiten von SiCl_4 -Dämpfen in W.) gewonnenes Gel. Die Benetzungswärme wird mit einem elektr. adiabat. Calorimeter gemessen. Es werden bei der Trocknung bei x° folgende Änderungen des W.-Geh. ($a\%$) u. der Benetzungswärme (b cal/g) ermittelt: $120^\circ a$ 5,11, b 21,5; $260^\circ a$ 4,60, b 20,15; $360^\circ a$ 3,93, b 19,50; $550^\circ a$ 2,56, b 15,60; $800^\circ a$ 1,30, b 10,0; $1100^\circ a$ 0, b ca. 0,1. Zum Vergleich wird die Benetzungswärme von SiO_2 -Gel „KAHLBAUM“ untersucht, die bei 175° etwas größer ist (24 cal/g), aber rascher abnimmt (3,4 cal/g bei 800°). Gegenüber Amylalkohol ist die Benetzungswärme etwas geringer als gegenüber W., erheblich geringer gegenüber Hexan. Die Mahlfeinheit des SiO_2 -Gels ist von geringem Einfluß auf die Benetzungswärme. Bei auf 260° erhitzten Gelen ist die Anzahl der Moll., die mit einer adsorbierten Schicht gesätt. sind, ziemlich genau dieselbe, wie sie sich als Zahl der OH-Gruppen aus der adsorbierten W.-Menge ergibt. Vf. nimmt daher an, daß die akt. Oberfläche des Gels mit OH-Gruppen besetzt ist, die an das SiO_2 -Skelett gebunden sind. Man kann die akt. Oberfläche des bei 260° entwässerten SiO_2 -Gels auf 10^6 qcm/g schätzen. Es wird vermutet, daß bis 120° ungebundenes W. aus den Ultraporen entweicht, dann bis 1100° allmählich der Zerfall des Gels sich vollzieht. Eine Änderung der Röntgenstruktur tritt bei Fortsetzung des Erhitzens auf 1100° nicht ein. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 17—25. 1936. Moskau, Zementinst. u. Textilinst., Physikal.-chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

Br. Jirgensons, *Über die Flockung lyophiler Kolloide durch Nichteinktrolyte und Salze*. Bei der Koagulation dialysierter Casein-, Hämoglobin- u. Stärkesole durch Alkohole (oder ähnliche Nichteinktrolyte) steht der Flockungsgrad nicht in linearer Beziehung zu der Alkoholkonz.; jeder Alkohol hat ein bestimmtes Wirkungsmaximum. Koaguliert man die Sole durch organ. Stoffe u. durch Salze in kleinen u. mittleren Konz., so verläuft die Koagulation rascher als bei Zusatz von Salzen allein oder von organ. Stoffen allein. Bei der Flockung durch oberflächenakt. organ. Stoffe in steigenden Konz. erhält man Kurven mit einem Sensibilisierungsmaximum u. einem Flockungsminimum (bei konstanter Salzkonz.). Bei 30—60 Vol.-% der organ. Fl. u. hoher Salzkonz. tritt Stabilisierung ein. Stark flockende Salze [z. B. CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] können

in höheren Konz. auch allein (d. h. ohne organ. Stoff) stabilisieren. Harnstoff, Glykoll u. d,l-Alanin zeigen bei der Koagulation des Albumins durch HgCl_2 eine stabilisierende Wrkg., die mit der Polarität der Stabilisatormoleküle im Zusammenhang steht. (Kolloid-Beih. 44. 285—386. 15/10. 1936. Riga, Lettland, Univ., Chem. Inst.) SIEHR.

W. G. Eversole und **Edw. W. Doughty**, *Der Diffusionskoeffizient und scheinbare Radius des Cupriions in Kieselsäuregelen*. Es wurde photometr. die Diffusion von CuCl_2 -Lsgg. in Kieselsäuregele gemessen. Der Diffusionskoeff. ergibt sich aus der Gleichung: $D = (X_a^2/4t [1 - (2UE/X_a^2t)]^2 [1/(\ln m_0 - \ln m')])$; in dieser Gleichung bedeuten m_0 die Konz. der diffundierenden Ausgangslsg., m' irgendeine Konz. $< m_0$, X_a der Abstand der Konz. m' von der Oberfläche des Gels zur Zeit t , U die Beweglichkeit des Cu^{++} -Ions (4×10^{-4} cm/sec) u. E das Potential der Lsg. bezogen auf das des Gels. Als Mittelwert aus einer Reihe von Messungen ergab sich D zu $4,6 \times 10^{-6}$ cm/sec. Mittels dieses Wertes wurde nach dem STOKES-EINSTEINSCHEN Gesetz der Radius des hydratisierten Cu^{++} -Ions berechnet nach der Formel $r = (RT/N) (1/6\pi\eta D)$. Für die Viscosität η wurde 0,00895 angenommen. Es ergab sich $r = 5,2 \cdot 10^{-8}$ cm. (J. phys. Chem. 40. 55—60. Jan. 1936. Iowa City, State Univ., Div. of Physical Chem.) GOTTFRED.

Z. Karaoglanov und **B. Sagortschev**, *Induktive Fällungs- und Auflösvorgänge, bei welchen sich Ferri- und Chromsalze beteiligen*. Der Einfluß von Cr^{+++} -Ionen auf die Fällung von Fe^{+++} -Lsgg. mit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Bldg. von „bas. Ferriacetat“) wird an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lsgg. wechselnder Zus. untersucht. Ist das Atomverhältnis $\text{Fe} : \text{Cr} > 2$, so ist die Fällung vollständig, für $\text{Fe} : \text{Cr} < 0,5$ tritt keine Fällung ein, in dazwischen liegenden Bereich ist die Fe- u. Cr-Fällung unvollständig. Damit Fällung eintritt, muß die $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Konz. eine Mindestgrenze überschreiten, weitere Zunahme hat geringen Einfluß. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ begünstigen die Fällung, die Menge des Nd. nimmt mit der Dauer des Kochens zu. — Ndd. aus reinen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lsgg. enthalten weniger $\text{CH}_3\text{COO}'$, als der Formel $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ entspricht, bei Cr^{+++} -haltigen Lsgg. steigt der $\text{CH}_3\text{COO}'$ -Geh. des Nd., SO_4^{--} substituiert $\text{CH}_3\text{COO}'$ fast vollständig (mehr bei reinen Fe^{+++} -Lsgg.), Cl' nur sehr wenig. Die gekochten Lsgg. zeigen Tyndalleffekt, keine Fe^{+++} -Rk. Es wird angenommen, daß beim Kochen reiner Fe^{+++} -Lsgg. mit Acetat kolloidales Ferrihydrat entsteht, das als ionogenen Bestandteil bas. Ferriacetat enthält. Beim Kochen von Fe^{+++} - Cr^{+++} -Lsgg. bilden sich Heterokoll., die Fe, Cr, CH_3COO enthalten. — Analysenmethoden: Best. von Cr durch $1/2$ -std. Kochen der alkal. Lsg. mit Br-W., Filtrieren, Fälln des Chromats mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aus dem angesäuerten Filtrat; Best. des Fe aus der Differenz aus dem Gemisch der mit NH_3 gefällten Oxyde; Best. von $\text{CH}_3\text{COO}'$ durch Dest. der schwefelsauren Lsg. bis 140° in eine Lsg. von KJ , KJO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. jodometr. Best. der Änderung des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Geh. (Kolloid-Z. 72. 291—301. Sept. 1935. Sofia, Univ., Chem. Inst.) HUTH.

J. L. Russell und **Eric K. Rideal**, *Untersuchungen über thixotrope Gelatinierung*. I. *Der Mechanismus der thixotropen Gelatinierung*. Vff. untersuchen die Wrkg. von thixotropem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol auf Suspensionen von amorpher SiO_2 (Teilchengröße 0,5—2 μ) u. von Quarzsuspensionen (20—160 μ). Bei Zugabe von einem Teil $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf 12500 Teile SiO_2 koagulierte die SiO_2 -Suspension bereits als negatives Gel, bei 1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf 2000 SiO_2 wurde der isoelekt. Punkt erreicht, bei 1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf 50 SiO_2 erhielt man ein elektropositives Gel; die Gelatinierung erfolgte mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei dem Verhältnis 1 : 12500. Die Quarzsuspensionen verhalten sich ähnlich. Es wurde ferner der Elektrolyteinfluß untersucht, indem das Vol. des Sediments von $\text{Al}(\text{OH})_3$ - SiO_2 -Gemischen, denen Na_2HPO_4 in verschiedenen Mengen zugesetzt war, bestimmt wurde. Vff. diskutieren die Theorien der Gel-Bldg. u. schließen sich der Ansicht an, daß die thixotrope Gelatinierung auf orientierte Koagulation des kolloiden Materials zurückzuführen ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 154. 540—49. 1/5. 1936. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) JUZA.

J. L. Russell, *Untersuchungen über thixotrope Gelatinierung*. II. *Die Koagulation von Tonsuspensionen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Koagulation von Tonsuspensionen mittlerer Konz. (0,5%) bei Zugabe von NaCl . Unter 0,05-n. NaCl wird keine Koagulation, darüber werden drei verschiedene Arten von Koagulation beobachtet: Zwischen 0,05- u. 0,11-n. NaCl erhält man eine teilweise Flockung von etwas lyophobem Charakter, zwischen 0,11- u. 0,12-n. NaCl eine thixotrope Gelatinierung. Oberhalb dieser Konz. erhält man zunächst eine Flockung, die mit der zuerst angeführten Ähnlichkeit hat, bei Konz. von 0,4-n. NaCl erhält der Vf. eine dritte Art der Koagulation von lyophilem Charakter. Es werden ferner auch die Einflüsse anderer Kationen (K, H, Ca)

auf die Koagulation u. die mechan. Eigg. der Gele untersucht. Aus den Verss. zieht der Vf. den Schluß, daß der Ton aus einem hochdispersen, gelbildenden u. ferner aus einem größeren, nicht gelbildenden Material besteht. Die kolloiden Eigg. der beiden Bestandteile werden bis zu einem gewissen Grad durch den anderen Bestandteil beeinflusst. Viscositätsunterss. an den thixotropen Gelen zeigten, daß die Viscosität der dritten Potenz des angewendeten Drucks proportional ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 154. 550—60. 1/5. 1936.)

JUZA.

* **N. K. Adam**, *Oberflächenchemie*. Kurzer Bericht über eine Diskussion über das Thema „Oberflächenchemie“ bei dem Norwich meeting der British Association. Es wird insbesondere auf die Wichtigkeit von Oberflächenrkk. bei biochem. Vorgängen hingewiesen. (Nature, London 136. 499—500. 1935.)

JUZA.

H. Vigneron, *Die Chemie der Oberfläche*. Zusammenfassender Bericht, betreffend: Monoatomare Schichten auf Metallen u. Fll. u. Schmierung von Metalloberflächen. (Nature, Paris 1936. I. 402—05. 1/5. 1936.)

JUZA.

A. Ganguli und P. Mitra, *Bemerkung über Oberflächenspannung und deren Änderung mit der Temperatur*. Es wird, unter Verwendung des von LONDON (vgl. C. 1930. I. 2997) angegebenen quantenmechan. Ausdrucks für die VAN DER WAALSSchen Kräfte, eine Formel für die Oberflächenspannung u. deren Temp.-Abhängigkeit abgeleitet. (Current Sci. 4. 23—24. 1935. Chandernagore, Science Lab., Coll. Duplex.)

JUZA.

M. Lemarchands und L. Convers, *Experimentelle Untersuchungen über die Oberflächenspannung des Quecksilbers und seiner Legierungen*. Vff. bestimmen die Oberflächenspannung A des Hg, indem sie sie aus dem Gewicht der Hg-Tropfen berechnen. Die Arbeitsmethode ist angegeben. Die Werte für A an der Luft sind tabellar. wiedergegeben. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von A von der Tropfperiode. — Es werden Messungen im Vakuum ausgeführt. Die Meßapparatur ist beschrieben. Für A ergibt sich ein Wert von 435 Dyn. Es wird angenommen, daß noch ein 2. instabiler Wert von 470 Dyn existiert, der auf eine andere Atomgruppierung im Hg zurückgeführt wird. — Die Messungen der Oberflächenspannung von Ca-Amalgam ergeben, daß sehr leicht starke Schwankungen der Werte durch Oxydation verursacht werden, u. daß eine Verbesserung des Vakuums bei diesen Messungen erforderlich ist. (J. Chim. physique 32. 657—69. 25/11. 1935. Lyon, Chaire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences; Lab. de Chimie physique appliquée.)

GAEDE.

A. W. Rakowski, D. N. Tarassenkow und A. W. Komandin, *Der Einfluß einer festen Fremdphase auf den Gefrierpunkt von Wasser und von schwachen wässrigen Lösungen*. I. System: Quarzsand-Wasser. Zur Erforschung der im Boden vor sich gehenden physikal.-chem. Prozesse wurde als Teilsystem der Einfluß der Oberfläche von Fremdstoffen auf die Temp. des Gefrierens von W. untersucht. Die Verss. zeigten, daß, je größer die Oberfläche der Fremdstoffsubstanz (Quarzsand), um so niedriger die Gefriertemp. des W. ist. Unter Berücksichtigung dessen, daß das Gefrieren des W. in Ggw. der Fremdphase als Maß für die Größe der Wrkg. der Oberflächenkräfte dienen kann, ergibt sich aus den ausgeführten Berechnungen, daß die Wrkg. dieser Kräfte sich bis zu einer Entfernung von 10000 Moleküldurchmesser ausdehnen kann. Die Ggw. von Salzen [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. Na_2CO_3] in der Lsg. übt außer der molekularen Gefrierpunktniedrigung keinen Einfluß auf den Gefrierpunkt des W. aus. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1273—78. 1935. Moskau, Univ.)

KLEVER.

Utsab Kumar Bose, *Eine neue Art von Ringphänomen in aufgestäubten Metallfilmen*. Bringt man auf eine gereinigte, nicht entgaste Glasplatte ein Kügelchen Plastizin oder einen Tropfen Ölsäure u. bestäubt die Platte kathod. mit Ag oder Cu, so bilden sich um den Tropfen konzentr. farbige Ringe. Die Ölsäure zerfließt auf der Platte erst, wenn die Entladung eingesetzt hat. Es wird angenommen, daß die kondensierten zerstäubten Metallteilchen einen fl. oder gasartigen Film bilden, auf den sich die Ölsäure ausbreitet u. so die Interferenzringe hervorgerufen werden. Ähnliche Verss. mit Paraffin lieferten keine Interferenzringe. — Daß sich der Ölsäuretropfen erst nach Beginn der Entladung ausbreitet, kann dadurch erklärt werden, daß die Kohäsivkräfte an der Oberfläche des Tropfens durch Adsorption von Metallteilchen herabgesetzt werden; die in Kontakt befindlichen Oberflächen sind dann nicht mehr Glas-Säure-Luft, sondern Metallfl.-Säure-Luft. (Nature, London 138. 684—85. 17/10. 1936. Lucknow, Univ., Physikal. Lab.)

GOTTFRIED.

*) Vgl. S. 59, 62.

John M. Reiner, *Trennungsmechanismus in veränderlichen Systemen*. Der Befund einer Arbeit von RASHEVSKY (C. 1935. I. 1816) wird erweitert. 1. Es wird die Konz.-Verteilung u. die damit verbundene Verteilung der osmot. Kräfte in einem fl., metastabilen System, das einer unendlich langsamen Veränderung unterliegt, untersucht. Die ungleiche Kräfteverteilung wird als Maßstab für die Instabilität genommen. Hierbei resultiert eine Gleichung, die den krit. Radius, bei dem das System instabil wird, bestimmt. Sie wird im einzelnen untersucht mit Hinblick auf ihren Einfluß auf den phys. Parameter des Systems. Es wird festgestellt, daß bei einer bestimmten Größe des Systems der krit. Wert von der Oberflächenspannung unabhängig ist. — 2. Die Diffusionsgleichungen werden für ein System integriert, in dem die Rk.-Geschwindigkeit nicht konstant, sondern eine lineare Funktion der Konz. ist. Die Diffusionsgleichung wird hierbei anders als bei 1, im übrigen sind die Verhältnisse dieselben. (Physics 7. 368—74. Sept. 1936. Chicago, Illinois, U. S. A., Univ.) MECKBACH.

W. K. Nikiforow und **A. P. Runzo**, *Über das Brechungsgesetz in periodischen Niederschlägen*. (Vgl. C. 1936. I. 3447.) Aus der Anwendung der Vorstellungen von DE BROGLIE auf die Bldg. der LIESEGANGSchen Ringe ergibt sich, daß $\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = V_2 / V_1 = n$ (α_1 = Einfallswinkel, α_2 = Brechungswinkel, V_1 u. V_2 = mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Teilchen in Richtung des Diffusionsfeldes). Experimentell wird die Diffusion gesätt. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in 5%ig. Agar-Agar in 1%ig. Agar-Agar mit 0,02-n. Konz. an KJ (u. umgekehrt) untersucht; in einem Teil der Verss. werden die Agar-Agarlsgg. durch 6%ig. Agar-Agar u. 10%ig. Stärke ersetzt. In allen Fällen bestätigt sich die Konstanz von V_2 / V_1 . (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 229—38. 1936. Minsk, Chem. Inst. d. weißruss. Akad. d. Wissensch.) R. K. MÜLLER.

M. Wolarowitsch und **D. Tolstoi**, *Über Viscosität und Plastizität disperser Systeme*. VI. *Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Elektrolyten auf die plastischen Eigenschaften von Kaolin*. (V. vgl. C. 1936. I. 1388.) Ausführlichere Wiedergabe der C. 1935. I. 2577 referierten Arbeit. (Kolloid-Z. 73. 92—96. Moskau, Forsch.-Inst. f. angew. Mineralogie.) KLEVER.

D. M. Tolstoi, *Über Viscosität und Plastizität disperser Systeme*. VII. *Untersuchung der plastischen Strömung im Apparat mit längs-verschiebbaren Zylindern*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Es wurde eine Methodik zur Best. der Fließfestigkeit u. der Schubmoduls mineral. Suspensionen hoher Konz. in einem App. mit einem längsverschiebbaren Zylinder, in dem die Möglichkeit des Gleitens an der Oberfläche des Zylinders beseitigt war, ausgearbeitet. Die Verss. mit wss. Kaolinsuspensionen u. Kaolinsuspensionen in Glucose-Glycerinlsgg. zeigten bei der Messung der Feuerfestigkeit eine Übereinstimmung mit den mit einem rotierenden Zylinder erhaltenen Daten (vgl. vorst. Ref.). Bei sehr geringen Geschwindigkeiten wird die BINGHAMsche Gleichung der plast. Strömung für mineral. Suspensionen hoher Konz. nicht mehr erfüllt. (Kolloid-Z. 73. 96—101. Moskau, Forsch.-Inst. f. angewandte Mineralogie.) KLEVER.

H. Remy und **W. Seemann**, *Abhängigkeit der Nebelabsorption durch Flüssigkeiten von der Blasengröße*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 3474.) Verss., eine Gesetzmäßigkeit der Nebelabsorption in Abhängigkeit von der Blasengröße zu finden, ergaben bei Verwendung von Einleitungsrohren verschiedener Weite eine sehr komplizierte Abhängigkeit, dagegen ergibt sich eine einfachere Abhängigkeit, wenn die Änderung der Blasengröße durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Rohrweite bewirkt wird. Die Blasengröße nimmt mit zunehmender Rohrweite zuerst ab, dann zu; je größer die Strömungsgeschwindigkeit, desto weiter reicht das Gebiet der Abnahme zu größeren Rohrweiten. Die Zunahme der Absorption mit steigender Blasengröße kann nicht durch die zunehmende Steigzeit der Blasen in der Lsg. erklärt werden, von wesentlichem Einfluß ist dagegen die Blasenbldg.-Geschwindigkeit. Diese zeigt eine einfachere Abhängigkeit von Rohrweite u. Strömungsgeschwindigkeit u. nähert sich mit zunehmender Geschwindigkeit einem von der Rohrweite unabhängigen Endwert. Die Abhängigkeit der Absorption von der Blasenbldg.-Zeit zeigt ähnlichen aber einfacheren Kurvenverlauf als die Abhängigkeit von der Blasengröße. In dem untersuchten Bereich gehorcht die Steigzeit von Luftblasen (0,03—0,4 ccm) in W. u. CaCl_2 -Lsg. nicht dem STOKESSchen Gesetz, abgesehen von Blasen kleiner als 0,06 ccm in CaCl_2 -Lsg. (Kolloid-Z. 72. 279—91. Sept. 1935. Hamburg, Univ. Chem. Staatsinst. Anorg. Abt.) HUTH.

F. Durau, *Über eine Apparatur zur Herstellung von Adsorptionspulvern aus Metallen unter Stickstoff bzw. anderen Gasen*. Die Unstimmigkeiten u. häufige Irreproduzierbarkeit von Adsorptionsmessungen verschiedener Autoren, ausgeführt mit Metall- oder

Salzpulvern, schiebt Vf. auf die verschiedenen Darst.-Methoden der Adsorbentien. Wird z. B. ein Adsorptionspulver unter N_2 bei völligem Ausschluß von Luft hergestellt (vakuumgeschmolzenes Elektrolyt-Fe), so adsorbiert es CO rein u. augenblicklich. Wird das Fe-Pulver jedoch mit Luft in Berührung gebracht, so tritt zur ursprünglichen Adsorption noch eine zusätzliche Chemosorption hinzu. Vf. beschreibt eine Apparatur, die es gestattet, feinkörnige Sägespäne oder Feile von Metallstäben in N_2 -Atmosphäre herzustellen, unter Ausschluß von Fremdgasen. Der Nachteil der Apparatur liegt darin, daß Spuren des Sägen- oder Feilenmaterials durch Verschleiß mit in die Pulver hineingelangen. Vf. glaubt diesen Schwierigkeiten jedoch begegnen zu können. (Physik. Z. 37. 684—88. 1/10. 1936. Münster, Univ. Phys. Inst.) MECKBACH.

A. S. Schachow, *Über einige Adsorptionseigenschaften des Eisenhydroxyds*. Vf. untersucht die Adsorption von Oxalsäure an Fe_2O_3 verschiedener Darst. Das Adsorptionsvermögen hängt weitgehend von der Darst.-Weise ab. Neben der Adsorption erfolgt teilweise Aufslg. des Fe_2O_3 . Wenn man die im gesamten Vol. nach der Adsorption verbleibende Oxalsäuremenge (mg-Äquivalente) mit C_1 , die adsorbierte Menge mit C_2 , die in fester Phase verbleibende Menge Fe_2O_3 mit m_1 , die in der Oxalsäure gel. Menge Fe_2O_3 mit m_2 bezeichnet, dann ist C_2/m_1 u. m_2/C_1 konstant für ein gegebenes Gel, unabhängig von der Oxalsäurekonz. Diese Beziehungen können zur Best. der Gelmodifikation (Herst.-Methode, Alter) benutzt werden. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 215—23. 1936.) R. K. MÜLLER.

Floyd Earl Bartell, Laboratory manual of colloid and surface chemistry. Ann Arbor: Edwards Bros. 1936. (187 S.) 4^o. 2.50.

B. Anorganische Chemie.

Paul Baumgarten, *Die Bildung von Dithionat durch die Einwirkung von Pyrosulfat auf Sulfit. Eine Antwort an H. Bassett und A. J. Henry*. Daß BASSETT u. HENRY bei ihren Verss. über die Einw. von Pyrosulfat auf Sulfit (vgl. C. 1936. I. 730) kein Dithionat erhalten haben, führt der Vf. darauf zurück, daß sie bei ihren Verss. zu wenig Dicarbonat zugegeben haben. Wiederholung der Verss. des Vf. ergab einwandfrei die Bldg. von Dithionat. (J. chem. Soc. London 1936. 1569—70. Okt. Berlin; Univ.) GOTTFRIED.

P. P. Budnikov und E. I. Kreč, *Über die Entwicklung von Schwefeloxiden aus Calciumsulfat mittels Chlor in Gegenwart von Katalysatoren und gleichzeitige Darstellung von Salzsäure und Schwefelsäure*. Es wurde zunächst in dem Temp.-Bereich von 700 bis 1150° die Zers. von $CaSO_4$ in Ggw. von Cl_2 untersucht. Eine fast 100%ig. Ausbeute an SO_2 wurde zwischen 1100—1150° erzielt. Durch Zusatz von SiO_2 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SO_4 + Si zu dem $CaSO_4$ wird die Rk.-Temp. herabgesetzt. So ist bei reinem $CaSO_4$ zwischen 1000—1050° die Ausbeute 23,5%, bei Zusatz von z. B. SiO_2 86,5%. Hierauf wurde die Zers. der $CaSO_4$ bei 900—950° untersucht unter Zusatz von je 0,1 g-Mol $NiSO_4$, $CuSO_4$, $MnCl_2$, MnO_2 , $MgSO_4$, Fe_2O_3 u. KCl zu 1 Mol $CaSO_4$. Die größte Wrkg. hatte $NiSO_4$ (Ausbeute 70%), die geringste KCl (18,5%). Hierauf wurde die Zers. bei Zugabe von Holzkohle (1:4 $CaSO_4$: Kohle) bei 450—500 u. 700—750° untersucht. Ausbeute im ersten Fall 1,3%, im zweiten Fall 96,2%. Gleichzeitige Einw. von überhitztem W.-Dampf hatte keinen Einfluß auf die Ausbeute. Wird statt kristallisierter SiO_2 Kieselsäuregel oder amorphes SiO_2 als Katalysator benutzt, so wird die Ausbeute gesteigert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936. III. 161—66. Charkow, Inst. f. chem. Technologie.) GOTTFRIED.

G. W. Morey, *Die silicatchemischen Untersuchungen im geophysikalischen Laboratorium des Carnegie-Institutes zu Washington*. Das geophysikal. Laboratorium existiert jetzt 30 Jahre, u. es wird aus diesem Anlaß eine Zusammenfassung der Forschungen über die Phasengleichgewichte von Silicatsystemen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung auf geolog. u. mineralog. Probleme gegeben. Während die Arbeiten über Vierstoffsysteme bisher nicht zum Abschluß kamen, u. die Phasenbeziehungen eines n. Granits Behandlung eines 5-Stoffsystems mit Variablen an Druck u. Temp. erfordern, sind aus Bearbeitungen von Zwei- u. Dreistoffsystemen Ergebnisse von großer techn. Bedeutung erhalten worden. Sind in Ggw. von Silicaten auch Eisenoxyde vorhanden, so muß auch der Sauerstoff als Bestandteil gewertet werden. Bei gesteinsbildenden Systemen spielt auch W. eine bedeutende Rolle. (J. Soc. Glass Technol. 20. 245—56. Aug. 1936. Washington, Geophysical Lab.) PLATZMANN.

P. P. Budnikov und E. I. Kreč, *Verhalten der verschiedenen Modifikationen von Kieselsäure gegen Chlor bei hohen Temperaturen*. Es wurde die Einw. von Cl_2 auf Bergkristall, geschmolzenes SiO_2 , Kieselsäuregel, amorphes SiO_2 , Sand von Texasow-Yar, sowie letzterer christobalitisiert durch Erhitzen auf 1550° für den Temp.-Bereich von 700 — 1150° untersucht. Es wurde gefunden, daß zwischen 900 — 950° Rk. eintritt, doch ist der Gewichtsverlust der SiO_2 -Proben in allen Fällen sehr gering. Durch vorheriges Erhitzen der Proben sinkt die Einw. des Cl_2 . Bedeutend gesteigert wird sie dagegen durch Ggw. von Holzkohle; so verlor amorphes SiO_2 nach 1-std. Erhitzen auf 1100 — 1150° $40,56\%$ an Gewicht, während ohne Holzkohle der Gewichtsverlust nur $1,30\%$ betrug. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936. III. 167—69. Charkow, Inst. f. chem. Technologie.)

GOTTFRIED.

P. E. Gishler und O. Maass, *Studien in dem System Calciumoxyd-Schwefeldioxyd-Wasser*. IV. *Dampfdruckuntersuchungen in Gegenwart von Cellulose und Holz*. (III. vgl. C. 1936. II. 444.) Vff. beschreiben eine Vers.-Apparatur u. eine Vers.-Methode, die geeignet ist, die Sulfitzers. von Holz u. Cellulose bei konstanter Siedtemp. ($130 \pm 0,1^\circ$) (Vers.-Dauer 8—30 Stdn.) u. konstanter Fl.-Zus. zu verfolgen. Gemessen wird nach bestimmten Rk.-Zeiten vorhandene Gasdruck bzw. Dampfdruck. Die Dampfdrucke des Systems $CaO-SO_2-H_2O$ bei verschiedenen Konz. u. verschiedenen Temp. sind aus den Mitt. I.—III. bekannt (III. vgl. l. c.). In vorliegender Arbeit untersuchen nun Vff. den Einfluß, den die Ggw. von Holz oder Cellulose auf das ternäre System $CaO-SO_2-H_2O$ hat. Die beschriebenen Vers. zeigen allerdings nur orientierenden Charakter. An einer versuchsweisen Berechnung wird von Vff. gezeigt, daß es möglich ist, aus bekannten Dampfdruckänderungen in dem untersuchten System die relative Geschwindigkeit, mit der SO_2 verbraucht wird oder mit der CaO umgesetzt wird, wenn Holz mit Sulfitlauge gekocht wird, zu berechnen. Nach den Ergebnissen der Vers. ist wahrscheinlich, daß CaO u. SO_2 bei der Sulfitzers. des Holzes in solchen molaren Mengen verbraucht werden, die sich wie 2:1 verhalten. Bei der Zers. entsteht CO_2 . Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Einw. von $CaO-SO_2-H_2O$ auf reine Cellulose kein CO_2 . Aus dieser Tatsache schließen Vff., daß das bei der Sulfitkocherei des gewöhnlichen Holzes sich ausbildende CO_2 ein Rk.-Prod. des Lignins oder eines anderen im Holz enthaltenen Bestandteiles mit Ausnahme von Cellulose ist. Die Einw. der Sulfitlauge auf das Holz scheint in mehreren Stufen vor sich zu gehen. Innerhalb der ersten 8—9 Stdn. Einw.-Dauer bleibt die gesamte Fl. strohgelb gefärbt wie bei Beginn des Kochprozesses. Dann dunkelt die Fl. rasch, was Vff. auf Polymerisation zurückführen. Bei Abbruch des Erhitzens (nach 30 Stdn.) ist der Kolbeninhalt immer schwarz gefärbt. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 301—09. Aug. 1936. Montreal, Canada, Mc GILL-Univ., Physikal.-Chem. Abt.)

E. HOFFMANN.

P. Laffitte, E. Elchardus und P. Grandadam, *Über Nitridbildung bei Magnesium und Aluminium*. (Vgl. LAFFITTE u. GRANDADAM, C. 1935. II. 195.) Es werden die a. a. O. gebrachten Angaben für Mg u. Al im wesentlichen bestätigt. Abweichend davon wird anlässlich der Best. der N_2 -Tension des Mg_3N_2 (ca. 2—3 mm bei 670 — 727° ; 9,9 mm bei 867° ; 67 mm bei 1040°) ausgeführt, daß reinstes Mg, sofern es der Luft nicht ausgesetzt war, bereits bei niedrigen Temp. mit N_2 reagiert. Die Temp. des Rk.-Beginns ist um so niedriger, je langsamer der Temp.-Anstieg erfolgt, daher nicht genau bestimmbar; die N_2 -Aufnahme kann bereits bei 300° einsetzen; einer Temp.-Steigerung um 10° entspricht eine Rk.-Geschwindigkeitszunahme von 66% . Da gelegentlich neben gelbem Mg_3N_2 hellgraue, spontan entflammende Kryställchen, bzw. beim Reiben verkisternde Wandbeläge beobachtet werden können, scheint Mg mit N_2 über Mg-Azid als Zwischenstufe zu reagieren gleich wie z. B. Li. Ein Knick in der elektr. Leitfähigkeits/Temp.-Kurve des Mg (Mg-Draht in N_2) bei 275° sowie das Anwachsen des bis dahin im wesentlichen konstanten Temp.-Koeff. der elektr. Leitfähigkeit bei höheren Temp. deuten auf einen Umwandlungspunkt allotroper Mg-Modifikationen. Entsprechendes Verh. des Al ist dagegen eine Wrkg. der Metallzus.; der Knick der Kurve verschiebt sich mit steigendem Reinheitsgrad des Al zu höheren Temp. u. wird zugleich flacher. (Rev. Ind. minérale 1936. 861—67. 1/8. 1936. Nancy.)

MAAS.

H. Carlsohn und F. Rathmann, *Über die Reineckesalze organischer Basen*. Vff. untersuchen u. bestimmen das Verh. der REINECKE-Salze $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]X$ von Glykokoll, Diisoamyl-, Dipropyl-, Tripropyl-, Triisoamylamin, Methylamin, NH_3 , Isoamylamin, Anthranilsäure, Propylamin, Anilin, Triäthylamin, Tetrapropylammonium, Äthyl-, Diäthylamin, K, Dimethylamin, Methylamin, Acetanilid, Benzidin, Piperidin, Guanidin, Trimethylamin, Tetraäthylammonium, Methylpyridonium, Di-

methylamin u. *Tetramethylammonium* in etwa 20 verschiedenen Lösungsmm. Es ergibt sich, daß Ketone u. Pyridin die besten Lösungsmm. sind. Eine größere Zahl der Salze löst sich auch sehr gut in Nitromethan, Methyl- u. Äthylalkohol. Einige lösen sich in Essigester, nur wenige in *n*-Butyl, Isoamylalkohol, W. u. Eg. Unl. sind alle in CS₂, CCl₄, CHCl₃, Ä., Bzl. u. Ligroin. Manche Salze sind in Essigester u. viele in W. sehr wenig oder unl., lassen sich aber leicht mit Essigester aus wss. Suspension quantitativ ausschütteln. Es beruht dies auf der Fähigkeit der REINECKE-Salze, gemischte Solvate zu bilden. — Die Löslichkeit des N(C₂H₅)₄-Salzes in Essigester durchläuft ein Minimum bei einem H₂O-Geh. von 2,29% des Esters. Bei allen Salzen wächst die Löslichkeit in Aceton mit steigendem H₂O-Zusatz, erreicht ein Maximum u. nimmt bei weiterem H₂O-Zusatz wieder ab. Die lyophilen Eigg. einzelner Atomgruppen einer Base sind von großem Einfluß auf die Löslichkeit in reinen u. gemischten Lösungsmm. In ausführlichen Tabellen werden Löslichkeiten vieler Salze in Alkohol-W., Essigester-W. u. Aceton-W.-Mischungen u. die Abhängigkeit der Löslichkeiten von der Konst. der Basen angegeben. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 29—37. 2/10. 1936. Leipzig, Univ., Chem. Lab.)

THILO.

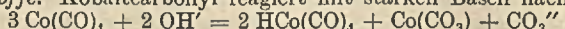
H. Carlsohn und **P. Neumann**, *Die Reineckesalze heterocyclischer Basen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden einige bisher nicht untersuchte REINECKE-Salze heterocycl. Basen dargestellt, analysiert u. ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmm. bestimmt. Die Teerbasensalze: *Pyridinderiv.* (2,4-, 2,6-Dimethyl-, 2,4,6-Trimethyl-), *Chinolin*, *Isochinolin*, *1-Methylchinolin* sind unl. in Lg., Hexan, CCl₄, Isoamylalkohol, Ä., CS₂. Im allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit der Zahl der eingeführten CH₃-Gruppen zu. Die Analysen u. Löslichkeiten der Teerbasen u. einiger Alkaloide (*Narcotin*, *Papaverin*, *Nicotin*, *Cinchonin*, *Kodein*) sind in Tabellen wiedergegeben. Aus den Befunden wird geschlossen, daß mit geeignet gewählten Lösungsmm. eine Trennung der Basen in Form ihrer REINECKE-Salze durchgeführt werden kann. Auch bei der Konst.-Ermittlung wird die REINECKE-Säure brauchbar sein. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 38—42. 2/10. 1936. Leipzig, Univ., Chem. Lab.)

THILO.

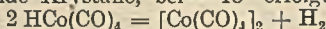
H. M. Trimble, *Die Löslichkeit von Kobaltjodat in Gegenwart von Natriumchlorid, Natriumjodat und Kobaltsulfat*. Es wird die Löslichkeit von Co(JO₃)₂ · 2 H₂O bei 30° in 0—0,1-mol. Lsgg. von NaCl, NaJO₃ u. CoSO₄ bestimmt. Co(JO₃)₂ · 2 H₂O wird durch doppeltem Umsatz von Co(NO₃)₂ u. NaJO₃ in der Wärme (50°) u. Umwandlung des zunächst gebildeten Nd. durch mehrtägiges Stehen unter der Mutterlauge in gut kristallisierte Form erhalten. Gesätt. Lsgg. der Substanz bilden sich nur langsam; schneller aus untersätt. als aus übersätt. Lsg. Mit zunehmender Konz. der Salzlsgg. ändert sich die Löslichkeit des Kobaltjodats. In NaCl-Lsgg. ist es leichter, in CoSO₄-u. NaJO₃-Lsgg. schwerer l. NaCl-Lsgg., 0—0,1449-mol., lösen 0,011 65—0,0158 Mole Co-Salz. CoSO₄-Lsgg., 0—0,1032-mol., lösen 0,011 65—0,0093 Mole Co-Salz. NaJO₃-Lsgg., 0—0,0999-mol., lösen 0,011 65—0,0010 Mole Co(JO₃)₂ · 2 H₂O. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1868—69. 9/10. 1936. Oklahoma Stillwater, Agricultural and Mechanical College Chemical Lab.)

THILO.

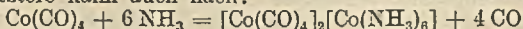
W. Hieber, *Neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Metallcarbonyle. Über Metallcarbonylwasserstoffe*. Kobaltcarbonyl reagiert mit starken Basen nach:



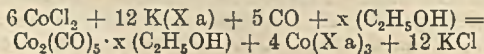
(Co(CO)₄ dimer, Co(CO)₃ polymer) u. unter der Einw. von schwachen Basen nach: $3 \text{Co}(\text{CO})_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCo}(\text{CO})_4 + \text{Co}(\text{OH})_2 + 4 \text{CO}$. Bei der Darst. des HCo(CO)₄ ist große Verdünnung u. Abkühlen auf —20° nötig. Bei tiefen Temp. bildet es blaßgelbe, bei —22° schmelzende Krystalle, bei —18° erfolgt Zers. nach:



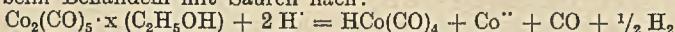
Bei der Umsetzung mit entsprechenden komplexen Kationen werden Verbb., wie [Co(CO)₄]₂[Co(o-Phenanthrolin)₂], [Co(CO)₄]₂[Ni(NH₃)₆] u. [Co(CO)₄]₂[Co(NH₃)₆], erhalten. Das letztere kann auch nach:



dargestellt werden. HCo(CO)₄ kann ebenso wie H₂Fe(CO)₄ als „Pseudonickelcarbonyl“ aufgefaßt werden, denn CoH verhält sich wie ein dem Ni ähnliches Pseudoatom. In der Reihe Fe(CO)₅ → Fe(CO)₄H₂ → Co(CO)₄H → Ni(CO)₄ stufen sich die physikal. Eigg. der Verminderung des Dipolcharakters entsprechend ab. — Wenn man Co^{II}-Salz in CO-Atmosphäre u. unter Luftabschluß auf Alkalixanthogenat einwirken läßt, erfolgt Rk. nach:



u. darauf beim Behandeln mit Säuren nach:



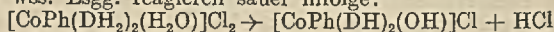
Neben diesem Weg zur Darst. von Metallcarbonylen ergibt sich eine Methode, diese darzustellen, wenn man von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ausgeht, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ u. ein entsprechendes Schwermetallderiv., z. B. $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$, darstellt u. dieses mit CO z. B. nach: $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] + 4 \text{CO} = [\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2\text{Ni}(\text{CO})_4 + 6 \text{NH}_3$ reagieren läßt u. dann die Spaltung nach $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{Ni}(\text{CO})_4$ herbeiführt [wobei dann das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in $\text{Fe}(\text{CO})_3$ u. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ disproportioniert]. Im Falle der entsprechenden Kobaltcarbonylverb. wandert bei der Zers. ein Teil des H unter Bldg. von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ zum Co. Die Entstehung der Metallcarbonylwasserstoffe, deren Existenz die Reaktionsweise der Metallcarbonyle u. ihrer Derivv. verständlich macht, wird durch das Bestreben der Metalle, die 18-er Schale aufzufüllen, erklärt. Daß bei den Kohlenoxydverb. des Fe u. Co die Rkk. besonders mannigfaltig sind, wird damit in Zusammenhang gebracht, daß hier die Zahl der pro Metallatom gebundenen CO-Moleküle — Beispiel $\text{Fe}(\text{CO})_5$ u. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — nicht mit der Koordinationszahl zusammenfällt. (Angew. Chem. 49. 463—64. 11/7. 1936. München, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Lab.)

WEINGAERTNER.

Abani K. Bhattacharya. *Der Einfluß der Verdünnung auf die molekulare Refraktion von komplexen Cyaniden und Kobaltaminen.* Es wird in Lsgg. verschiedener Verdünnungen bei den folgenden Verb. die Brechung für die gelbe Hg-Strahlung untersucht: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, KCN , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$, $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SeO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})]\text{SeO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{H}_2\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{SeO}_4)^{1/2}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_2]\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SeO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SeO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Sie sind in 2 Gruppen einzuteilen. Bei der einen, z. B. bei $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ u. $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$, ist mit der Verdünnung eine Verminderung der Mol.-Refr. festzustellen, bei der anderen, zu der die Co-Verb., $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ u. $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$ gehören, wächst diese mit der Verdünnung. Dieses Anwachsen der Mol.-Refr. mit der Verdünnung führen Vff. auf Zers. des Komplexes bzw. geringere Stabilität zurück. Für die rote, mit Hilfe einer angeregten H_2 -Röhre hervorgerufene Strahlung ist plötzlicheres Wachsen u. Abnehmen mit den Verdünnungen festzustellen. (J. Indian chem. Soc. 13. 284—93. Mai 1936. Bareilly, Bareilly College, Chemistry Dept.)

WEINGAERTNER.

Yuichi Nakatsuka und Hiroshi Iinuma. *Über Didimethylglyoximidiamminkobalt(III)-salze und ihre Konfiguration.* Vff. stellen bei der Einw. von Luft einige komplexe Chloride der allgemeinen Formel $[\text{CoA}_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ dar, wobei $\text{DH}_2 =$ Dimethylglyoxim bedeutet, u. A Ammoniak, Anilin, o- u. p-Toluidin, m-Xylidin bzw. α - u. β -Naphthylamin sein kann, u. erhalten aus ihnen durch doppelte Umsetzung entsprechende Bromide, Jodide, Rhodanide, Nitrate u. saure u. neutrale Sulfate, u. in einigen Fällen mit Alkali auch die freien Basen. Es wird festgestellt, daß zwei DH-Reste immer sehr fest eben *trans* koordiniert sind, denn wenn o-Phenylendiamin als A in den Komplex eintritt, lagert es sich als einzähliger Ligand an. — Auch wenn Vff. von dem roten $[\text{Co}(\text{DH})_2]_2\text{Cl}_2$ (vgl. THILLO u. HEILBORN, C. 1931. II. 1267) ausgehen, können keine anderen Salze erhalten werden. Aus einer Lsg. von wasserfreiem CoCl_2 u. DH_2 in Aceton scheiden sich, wenn man o-Phenylendiamin (Ph) hinzufügt, zunächst gelbe Nadeln aus, die dann wieder verschwinden. Dieselben werden auch erhalten, wenn man in N_2 -Atmosphäre arbeitet. Es liegt in ihnen $[\text{CoPh}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vor, das zum Unterschied von den Co(III)-Dimethylglyoximsalzen durch Säure leicht zers. wird. Die wss. Lsgg. reagieren sauer infolge:



(Bull. chem. Soc. Japan 11. 48—54. Febr. 1936. Taihoku, Univ., Chem. Lab. [Orig. dtseh.])

WEINGAERTNER.

F. M. Jaeger und J. A. van Dijk. *Über Komplexsalze von Dipyridyl mit zweiwertigem und dreiwertigem Kobalt.* (Vgl. C. 1936. II. 3892.) $[\text{Co}(\text{Dipy})_3]\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (I) scheidet sich in braunen oder dunkelorange-farbenen Kristallen aus, wenn man eine wss. Lsg. von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Dipyridyl (Dipy) im Überschuß versetzt. Bei 100° gibt es ein Mol Dipy ab. Es ist isomorph mit anderen Tridipyridylsalzen mit 7 H_2O u. kristallisiert monoklin-prismat. $a:b:c = 0,6018:1:2,1353$; $\beta = 73^\circ 12' / 4$. —

Wenn man zu der Lsg. von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nur zwei Äquivalente Dipyr gibt u. in reduzierender Atmosphäre eindampft, erhält man neben (I) auch Monodipyridylsalz, $[\text{Co}(\text{Dipyr})\text{Cl}_2] + 5 \text{H}_2\text{O}$ (II). Dieses wird in gelbbraunen, schlecht kristallisierenden Schuppen u. Plättchen erhalten, wenn zu einer wss. Lsg. von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ein Äquivalent Dipyr in alkoh. Lsg. gegeben u. im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 eingedampft wird. Wenn man dagegen vom wasserfreien CoCl_2 ausgeht u. in alkoh. Lsg. arbeitet, scheiden sich granatrote Krystalle aus. Sie enthalten A., den sie im Vakuum abgeben. Wenn man sie in reduzierender Atmosphäre aus W. umkristallisiert, erhält man in roten Krystallen $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (III). Dampft man hingegen die wss. Lsg. mit zwei Äquivalenten Dipyr bei Ggw. von Luft ein, so erhält man in dunkel ziegelroten Krystallen $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2\text{CO}_3]\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (IV). Daneben wird auch etwas Violosalz, $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (V), erhalten. — CoSO_4 liefert in wss. Lsg. u. in reduzierender Atmosphäre mit zwei Äquivalenten Dipyridyl das monokline $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ (VI), das mit den entsprechenden Verb. des Ni, Cu u. Cd isomorph ist u. außerdem das triklone $[\text{Co}(\text{Dipyr})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (VII), das mit dem analogen Ni-Salz isomorph ist. VI ist dunkelbraun gefärbt, VII kommt in blaß rosa u. orangert gefärbten Krystallen vor. VI ist monoklin-prismat.; $a:b:c = 1,5435:1:0,9527$, $\beta = 81^\circ 8' \frac{1}{2}$. VII ist triklin-pinacoidal. $a:b:c = 1,8383:1:1,1894$; $A = 76^\circ 57'$, $\alpha = 78^\circ 24'$; $B = 128^\circ 18'$; $\beta = 127^\circ 45'$; $C = 83^\circ 31'$, $\gamma = 92^\circ 28' \frac{1}{2}$. — Aus einer wss. Lsg., die auf ein CoSO_4 zwei Äquivalente Dipyr enthält u. längere Zeit dem Einfluß der Luft ausgesetzt worden ist, werden hauptsächlich granatrote Krystalle von $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2(\text{CO}_3)]_2(\text{SO}_4) + 9 \text{H}_2\text{O}$ (VIII) erhalten. Es wird angenommen, daß VIII über $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (IX) entsteht. Vff. erhalten die Verb. VIII auch, wenn sie auf analoge Weise von einer Lsg. ausgehen, die ein oder drei Äquivalente Dipyr auf ein CoSO_4 enthält. Die Lsgg. enthalten im letzteren Falle freies Dipyr. Mit HCl entsteht aus VIII das entsprechende Violosalz. — Wenn zu einer wss. Lsg. von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ drei Äquivalente Dipyr gegeben werden, erhält man beim Eindampfen in reduzierender Atmosphäre dünne gelbbraune Nadeln, $[\text{Co}(\text{Dipyr})_3](\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (X). Es ist mit dem entsprechenden Cu-Salz isomorph. Monoklin-prismat. $a:b:c = 1,7568:1:1,7125$; $\beta = 86^\circ 20' \frac{1}{2}$. Bei Zusatz einer alkoh. Lsg. von einem Äquivalent Dipyr zu einer wss. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. erhält man bei reduzierender Atmosphäre eine orangefere Lsg. u. beim Eindampfen über H_2SO_4 im Vakuum entstehen orangefarbene gefärbte, nicht meßbare Krystalle von $[\text{Co}(\text{Dipyr})(\text{NO}_3)_2] + 3 \text{H}_2\text{O}$ (XI) oder $[\text{Co}(\text{Dipyr})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$ (XII). — Bei Luftzutritt erhält man mit einer wss. Lsg. von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ u. einer alkoh. Lsg. von zwei Äquivalenten Dipyr, granatrote Krystalle, $[\text{Co}(\text{Dipyr})_2 \cdot (\text{CO}_3)]\text{NO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ (XIII), die bei Zusatz von HCl CO_2 abgeben, während die Farbe violett u. später orangert wird. XIII kristallisiert monoklin-prismat. $a:b:c = 0,9033:1:0,6834$; $\beta = 77^\circ 22' \frac{1}{2}$. — Zur Darst. von V wird eine wss. Lsg. von $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Dipyr u. H_2O_2 versetzt u. die entstehende braune Lsg. auf dem W.-Bad erhitzt u. dann starke HCl hinzugefügt. Das nach dem Eindampfen grün aussehende Prod. wird zur Entfernung der überschüssigen HCl mit A. extrahiert u. dann wird mit sd. A. das als violetter Einschuß vorliegende V herausgel., aus dem es dann in schönen dunkelvioletten Plättchen auskristallisiert werden kann. In dem grünen Prod. liegt verunreinigtes Praseo-Salz vor. — Vers., ein Dipyridyl-diäthylendiamin-Salz darzustellen, schlugen fehl. — Bei der Elektrolyse einer sauren CoSO_4 -Lsg. kann unter gewissen Bedingungen durch anod. Oxydation ein grünes Prod. erhalten werden, das ein Gemisch aus Co^{+++} -Sulfat u. aus dem unveränderten Co^{++} -Sulfat + H_2SO_4 ist. Das grüne Prod. ergibt, wenn man es von der überschüssigen Säure u. von H_2O befreit hat, mit Dipyr (drei Äquivalente) neben etwas VI gelbbraune Krystalle von $[\text{Co}(\text{Dipyr})_3] \cdot (\text{SO}_4)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ (XIV). Aus der Lsg. kann nach dem Entfernen des SO_4^{--} mit BaCl_2 $[\text{Co}(\text{Dipyr})_3]\text{Cl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (XV) gewonnen werden. Dieses kristallisiert rhomb.-bipyramidal u. ist isomorph mit dem entsprechenden Rh-Salz, $a:b = 0,558:1$. Über Einzelheiten der kristallograph. Unters. von I, VI, VII, X, XIII u. XV siehe im Original. — Zum Schluß wird noch eine Zusammenstellung darüber gegeben, mit wie viel Molen Dipyr die Chloride, Nitrate u. Sulfate von Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Cd u. Rh komplexe Verb. bilden. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 164—75. 1936. Groningen. Univ., Lab. f. anorgan. u. physikal. Chem.) WEINGAERTNER.

Deodata Krüger, Wilhelm Büsser und Erich Tschirch, *Zur Kenntnis des Cuprorhodanids. Die Bildung gefärbter Cuprorhodanidniederschläge.* Vff. nehmen die Röntgendiagramme von Cuprirhodanid u. Cuprorhodanid, das sie aus $1 \text{CuSO}_4 + 2 \text{KSCN}$ bei einer Verdünnung von 15 Millimol/l rein darstellen (ohne daß gleichzeitig

schwarzes Cuprirhodanid vorhanden ist), auf. Sie untersuchen die Krystalle des CuSCN auch mkr., u. stellen fest, daß es sich um höhersymm. Krystalle handelt, die wahrscheinlich hexagonal oder trigonal sind (Typ *a*). Einen ganz anderen Diagrammtyp erhalten sie, wenn sie CuSCN untersuchen, das bei der Einw. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ -Lsgg. entstanden ist. Nach der mkr. Unters. handelt es sich hier um rhomb. Krystalle (Typ *b*). Der Gittertyp *b* wird, wie der Vergleich der Röntgendiagramme ergibt, auch beobachtet, wenn CuSCN -Präparate, die durch langsame Zers. von $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ bei Ggw. geringer Mengen KJ entstanden sind, untersucht werden. KJ beschleunigt die Abscheidung des CuSCN . Es kommt bei seiner Anwesenheit nicht immer zur Freiwerden der dem Übergang $\text{Cu}'' \rightarrow \text{Cu}'$ entsprechenden J_2 -Mengen, sondern zur Abscheidung gefärbter Cuprorhodanidndd. Ihre Farbe liegt zwischen Sandfarben u. Violett, oder Violett mit einem rötlichen oder braunen Stich. Sie kann bei verschiedenen Fraktionen verschieden sein, u. ist abhängig von der Konz. an CuSO_4 , KSCN, KJ u. H_2SO_4 . Bei gleichbleibender Konz. an CuSO_4 , KSCN u. H_2SO_4 ist sie von der KJ-Konz. abhängig. Bei verhältnismäßig hohen KJ-Konz. (das Löslichkeitsprod. von Cu_2J_2 wird nicht überschritten) werden helle, violettstichige Ndd. erhalten. Auch Abscheidungsgeschwindigkeit u. Korngröße der Ndd. sind von den Konz. abhängig. Die Farbe der Ndd. bleibt beim Auswaschen, u. wenn diese lange an der Luft liegen, prakt. unverändert. Den Analysen zufolge enthalten die gefärbten Ndd. einige $\%$ Jod, das durch organ. Lösungsm. nicht herausgel. werden kann. Verschiedene Eigg. sprechen dagegen, daß es sich um adsorbiertes J handelt, so z. B. die Farbe. Wenn man J aus der Dampfphase auf CuSCN adsorbiert, wird das ursprünglich weiße Salz braun. Es besteht die Möglichkeit, daß die violette Farbe wie beim $x \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot y \text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ durch geringe Mengen Cu'' verursacht wird. Bei der Ggw. von KJ entsteht noch eine dritte Rhodanidmodifikation. Die röntgenograph. Unters. ergibt, daß bei den violetten Fraktionen der Cuprorhodanidndd., die bei der freiwilligen Zers. KJ-haltiger Cuprirhodanidlsgg. abgeschieden werden, teilweise das Diagramm von *a*, teilweise ein Mischdiagramm von *a* u. *b*, u. außerdem ein Diagramm mit neuen Linien vorliegt, die einem neuen Gittertyp zuzuschreiben sind. Bei den violetten Präparaten zeigt das Diagramm von *a* gewisse Veränderungen. Es wird in Erwägung gezogen, daß bei Ggw. von KJ intermediär Cuprocuprikomplexe entstehen, welche ohne dies nicht möglich sind, u. daß sie als Keime für die Entstehung der *c*-Modifikation in deren Gitter eingelagert werden u. als Chromophore die violette Farbe verursachen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1601—10. 8/7. 1936. Berlin.) WEINGAERTNER.

Otto Hönigschmid und R. Schlee, *Über das Atomgewicht des Cadmiums*. Nach ASTON (vgl. C. 1036. I. 950) berechnet sich aus massenspektroskop. Daten das Atomgewicht des Cd zu $112,20 \pm 0,01$, während nach Messungen BAXTERS u. seiner Schüler (vgl. C. 1922. I. 184 u. frühere Veröffentlichungen) das At.-Gew. des Cd 112,41 beträgt. Der letztgenannte Wert ist auch in die Tabellen der Internationalen At.-Gew.-Kommission aufgenommen worden. Die vorliegende Arbeit diente der Aufklärung dieser Diskrepanz. Zu dem Zwecke haben Vff. eine Neubest. des At.-Gew. von Cd durch die Analyse des CdBr_2 u. des CdCl_2 ausgeführt. Vollkommen reines Cd wurde durch fraktionierte Dest. des käuflichen Metalls im Hochvakuum gewonnen u. daraus zum Teil auf nassem Wege, zum Teil durch direkte Synthese, die beiden Cd-Halogenide hergestellt u. diese wiederum durch zweimalige Dest. in analysenreinen Zustand gebracht. Die Analyse der Cd-Halogenide erfolgte hierauf durch Best. der Verhältnisse CdCl_2 bzw. $\text{CdBr}_2 : 2 \text{Ag}$ u. ferner $\text{CdBr}_2 : 2 \text{AgBr}$. — In 8 Bestst. verbrauchten insgesamt 32,437 04 g CdCl_2 zur Fällung des Cl-Ions 38,176 43 g Ag, woraus sich das Verhältnis $\text{CdCl}_2 : 2 \text{Ag} = 0,849 661$ u. das At.-Gew. Cd = 112, 41 berechnet. Ferner brauchten Vff. zu 5 Analysen 23,721 23 g CdBr_2 , 18,800 21 g Ag. Daraus folgt das Verhältnis $\text{CdBr}_2 : 2 \text{Ag} = 1,261 75$ u. das At.-Gew. Cd = 112,40. Gleichzeitig lieferten dabei 18,435 87 g CdBr_2 , insgesamt 25,434 64 g AgBr u. somit $\text{CdBr}_2 : 2 \text{AgBr} = 0,724 832$, sowie Cd = 112,41. — Als Mittelwert aller ausgeführten Analysen des Chlorids u. Bromids ergibt sich somit das At.-Gew. Cd = 112,41, bezogen auf die fundamentalen At.-Gew. Ag = 107,880, Cl = 35,457 u. Br = 79,916. Dieser Wert ist ident. mit dem zur Zeit gültigen internationalen Wert für das At.-Gew. des Cd. Die Abweichungen von dem Wert ASTONS suchen Vff. in Mängeln der bis jetzt vorliegenden, zur Feststellung der Isotopenzus. des Cd dienenden, massenspektroskop. Daten. (Z. anorg. allg. Chem. 227. 184—92. 1936. München, Bayer. Akad. d. Wissenschaften. Chem. Lab.) E. HOFFMANN.

G. Spacu und P. Voichescu, *Beiträge zum Studium der Ammoniakate einfacher Salze. (Tensimetrische Untersuchungen.) 3. Ammoniakate der Cadmiumsalze.* (2. vgl.

C. 1936. II. 3525.) Wie dort u. bei C. 1936. II. 3281 beschrieben, wird die Einw. von NH_3 auf die Cd-Salze von Rhodanwasserstoffsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Essigsäure, Glykokoll, Bernsteinsäure, Weinsäure, Benzoesäure, Anthranilsäure u. Sulfo-salicylsäure untersucht. Es wird die Entstehung der folgenden Verbb. festgestellt: I $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$, das schon bei $-77,3^\circ$ in II $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ übergeht; bei $-22,5^\circ$ III $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{NH}_3$, das bis Zimmertemp. beständig ist; bei $+34,8^\circ$ IV $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, bei $+78^\circ$ V $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Bei $-78,3^\circ$ VI $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, bei -10° VII $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, bei $34,8^\circ$ VIII $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Bei -79° IX $\text{Cd}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 8 \text{NH}_3$, beständig bis -30° ; bei $-20,5^\circ$ X $\text{Cd}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, u. XI $\text{Cd}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 4 \text{NH}_3$; bei $-0,2^\circ$ XII $\text{Cd}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$; erst bei 120° XIII $\text{Cd}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 1 \text{NH}_3$. Bei $-79,5^\circ$ XIV $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, u. XV $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{NH}_3$, das bis 0° beständig ist; bei $16,7^\circ$ XVI $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 1 \text{NH}_3$. Bei $-77,7^\circ$ XVII $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 5 \text{NH}_3$, das bis -30° beständig ist; bei $-23,2^\circ$ XVIII $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 4 \text{NH}_3$; bei $18,5^\circ$ XIX $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O}_2\text{N})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, u. XX $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 1 \text{NH}_3$. Bei -77° XXI $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4 \text{NH}_3$; bei -20° XXII $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 3 \text{NH}_3$; bei $17,2^\circ$ XXIII $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 1 \text{NH}_3$. Bei $-78,5^\circ$ XXIV $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_8 \cdot 2 \text{NH}_3$; bei $-19,5^\circ$ XXV $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_8 \cdot 1 \text{NH}_3$, das bei $+56^\circ$ alles NH_3 verliert (bei $-54,5^\circ$ beide). Bei $-78,5^\circ$ bzw. -25° bzw. $-15,1^\circ$ XXVI $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ bzw. XXVII $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ bzw. XXVIII $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$; dieses bei 0° starke NH_3 -Tension; bei $17,5^\circ$ XXIX $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$; bei 120° XXX $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 1 \text{NH}_3$. Bei $-76,5^\circ$ XXXI $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 10 \text{NH}_3$, beständig bei -55° . Bei -46° XXXII $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, beständig bis -15° ; bei -10° bzw. 0° bzw. 56° XXXIII $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ bzw. XXXIV $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ bzw. XXXV $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{O}_2\text{N})_2 \cdot 1 \text{NH}_3$, das bei $+97^\circ$ alles NH_3 abgibt. Bei -78° XXXVI $\text{CdC}_7\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 10 \text{NH}_3$, das bis -35° beständig ist; bei $-16,3^\circ$ XXXVII $\text{CdC}_7\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 6 \text{NH}_3$, das sich bei 0° zers.; bei $+34,8^\circ$ XXXVIII $\text{CdC}_7\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 5 \text{NH}_3$; bei $+78^\circ$ XXXIX $\text{CdC}_7\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 4 \text{NH}_3$ u. XL $\text{CdC}_7\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 2 \text{NH}_3$; bei 120° XLI $\text{CdC}_7\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 1 \text{NH}_3$. Es ergibt sich, daß außer bei wenigen Ausnahmen, die Temp., bei denen sich die über 0° entstehenden Ammoniakate bilden, um so höher liegen, je stärker die Säure ist. Die Zers.-Temp. sind bei den Salzen stärkerer Säuren höher. Die Beständigkeit steigt mit zunehmender Stärke der am Aufbau der Cd-Salze beteiligten Säuren. Während z. B. XXXIX bei $+78^\circ$ die Tension 37,5 mm hat, ist sie bei XXVIII schon bei 0° 46,3 mm. Bei XL ist bei 120° $p = 34$ mm, bei XXIX 37 mm, bei XXXIV ist bei $+56^\circ$ $p = 48,5$ mm. Wie früher bei den Cu- u. Zn-Verbb. sind wieder die Abweichungen von der Regel, daß die Größe des Molekularvol. des Säurerestes die Fähigkeit des Zentralatoms, NH_3 -Moleküle anzulagern, auf die Einw. ungesätt. Gruppen im Säurerest zurückzuführen. Der Vergleich der Zers.-Temp. entsprechender Ammoniakate des Cu, Zn u. Cd ergibt, daß ihre Beständigkeit mit dem steigenden Atomvol. dieser Metalle abnimmt. Die Bldg.-Wärmen steigen im gleichen Verhältnis wie die Dissoziationstemp. u. mit zunehmender Stärke der Säuren. Die Valenzisobaren ergeben, daß die Salze mit geringerer Affinität die kleinere Zahl Ammoniakate bilden. Sie sind der Vertikalen um so mehr angenähert, je kleiner die Bldg.-Wärmen der Ammoniakate sind. Einige, z. B. die für $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ u. $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$, verlaufen unregelmäßig. (Z. anorg. allg. Chem. 227. 385–401. 26/6. 1936. Klausenburg [Cluj], Univ., Lab. f. anorgan. u. analyt. Chem.) WEINGAERTNER.

Ernest Kahane und Marcelle Kahane, Neue Untersuchungen über die Phosphorwolframate und die Silicowolframate. Die komplexen Wolframate werden dargestellt, indem zu sehr sauren Lsgg. der organ. Basen eine Lsg. von Phosphorwolframsäure bzw. Siliciumwolframsäure gegeben wird, wobei sich augenblicklich die Fällung vollzieht. Die Lsgg. werden aufgeköcht u. die Ndd. an der freien Luft in der Kälte getrocknet. Zur Analyse wird dann eine Probe zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet u. danach zu $\text{HPO}_3 \cdot 12 \text{WO}_3$ bzw. $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3$ verglüht. Die Berechnungen werden auf dreibas. Phosphorwolframate u. auf vierbas. Siliciumwolframate zurückgeführt. Sie ergeben, daß bei 100° wasserfreie Salze vorliegen, u. gute Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten. Die erhaltenen Salze sind alle swl. u. zur Best. der Basen geeignet. Es wurden die folgenden Basen angewendet: Methylamin, β -Phenyläthylamin, Anilin, Dimethylamin, Diäthylamin, Diphenyläthylamin, Methylanilin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Tetramethylammoniumhydroxyd, Hordenin, Neurin, Colamin, Ephedrin, Pyridin, Chinolin, Harnstoff, Guanidin, Methylguanidin, Kreatin, Thioharnstoff, Dimethylguanidin. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 621–25. April 1936.) WEING.

Julius Meyer und Margarete Kawczyk, Zur Kenntnis des Rhodiumchlorids, RhCl_3 . Rhodiumchlorid tritt in einer gelben, ionisierbaren u. in einer braunen, nicht ionisierbaren Form auf. Während aus den k., braunroten Lsgg. mit AgNO_3 das Cl nicht

gefällt werden kann u. auch nach den Ergebnissen der potentiometr. Cl-Titration ionisiertes Cl in ihnen nicht vorliegt, erhält man beim Erwärmen plötzlich gelbe Lsgg., aus denen das Cl mit AgNO_3 zu fällen ist. Mit steigender Konz. scheint sich das Gleichgewicht zugunsten der braunroten Verb. zu verschieben. Das Leitfähigkeitsvermögen der braunroten Verb. ist sehr gering. In den gelben Lsgg. ist es erheblich größer; es entspricht hier dem einer Chromchloridlsg. Die gelbe Verb. wird als dem grauvioletten $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ analog angenommen, von der braunroten wird vermutet, daß sie als $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ vorliegt. Verss., die gelbe Verb. in fester Form zu isolieren, hatten keinen Erfolg. In k. Lsgg., die auf 1 RhCl_3 3 KCl enthalten, ist die Leitfähigkeit nur wenig größer als die der entsprechenden KCl -Lsg. Wenn man die Lsg. erhitzt, kann man eine Leitfähigkeit feststellen, wie sie einer Lsg. entsprechen würde, in der KCl u. $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ nebeneinander vorliegen; für die Entstehung von $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ werden also keine Anhaltspunkte gefunden. Bei Zusatz von HCl erhalten Vf. analoge Ergebnisse. — Auch Rhodiumselenat kann aus $\text{Rh}(\text{OH})_3$ u. H_2SeO_4 in zwei Formen, in einer hellgelben u. einer braunroten erhalten werden. (Z. anorg. allg. Chem. **228**. 297—300. 28/8. 1936. Breslau, Univ. u. Techn. Hochsch. Allg. Chem. Inst.) WEINGAERTNER.

Heinrich Remy, Grundriß der anorganischen Chemie. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1937. (XV, 311 S.) gr. 8°. M. 6.80; Lw. M. 8.80.

N. J. A. Taverne en N. B. van Went, Leidraad bij het onderwijs in de scheikunde. Zwolle: W. E. J. Tjeenk Willink 1936. 8°.

I. Anorganische scheikunde, 8e, gewijz.dr. (273 S.) fl. 2.80; geb. fl. 3.10.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

G. W. Tyrrell, *Geologie*. Referate über 42 geolog. Arbeiten der Jahre 1933—1936, die sich hauptsächlich auf Eruptivgesteine in nicht brit. Ländern beziehen. (Sci. Progr. **31**. 312—20. Okt. 1936. Glasgow, Univ.) GOTTFRIED.

W. S. Wesselowski, *Zur Lehre von der dispersen Struktur*. III. *Über die Strukturen höherer Ordnung von Kieselsäuredispersoiden*. (II. vgl. C. 1935. I. 532. II. 1674.) Vf. entwickelt am Beispiel der Kieselsäureminerale, insbesondere des Chalcedons, seine Systematik der dispersen Strukturen. (J. physik. Chem. [russ.]: Shurnal fisicheskoi Chimii) **7**. 911—17. 1936. Moskau, Inst. f. mineral. Rohstoffe.) STACKELBERG.

K. W. Wassiljew und W. S. Wesselowski, *Zur Lehre von der dispersen Struktur*. IV. *Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Kieselsäurekörpern*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchen eine Reihe von Kieselsäureminerale röntgenograph. Laueaufnahmen von Quarzeinkristallen (z. B. Sandkörnern) zeigen sehr oft plast. Deformation. Aderquarz ist sehr heterodispers. Chalcedone, d. h. disperse SiO_2 -Minerale aus α -Quarz haben nie einen höheren Dispersitätsgrad als 10^{-5} cm. Opale aus α -Cristobalit zeigen höhere Dispersitätsgrade. Auch Diatomit besteht aus α -Cristobalit. (J. physik. Chem. [russ.]: Shurnal fisicheskoi Chimii) **7**. 918—23. 1936. Moskau, Inst. f. mineral. Rohstoffe.) STACKELBERG.

Francis Birch und Richard B. Dow, *Kompressibilität von Gesteinen und Gläsern bei hohen Temperaturen und Drucken: Seismologische Anwendung*. Für 6 verschiedene Gläser, u. zwar 1. für reines Kieselglas, 2. ein *Na-Al-Borosilicatglas* mit 81% SiO_2 , 3. ein *Na-K-Ca-Glas* mit 70%, 4. ein *Na-Zn-Borosilicatglas*, 5. ein *Na-Pb-Borosilicatglas*, 6. ein *K-Pb-Glas*, ferner 7. für *Solenhofener Schiefer* u. 8. einen *Diabas* von Vine Haven wurden die Kompressibilitäten bis zu Drucken von 10000 kg/cm u. Temp. bis zu 400° gemessen. Für 2, 4, 5, 6 nimmt die Kompressibilität bis zu 200° ab, von da an mit steigender Temp. zu, bei 3. nahezu lineares Ansteigen mit der Temp. u. bei 1. Abnahme bis zu etwa 400°. Die Ergebnisse lassen sich durch die Formel $-(\Delta V/V_0) = a p - b p^2$ ausdrücken, wo V bzw. V_0 das Vol. bei gewöhnlicher u. der Vers.-Temp., p den Druck u. a u. b temperaturabhängige Funktionen bedeuten. Bei dem Schiefer liegen die Verhältnisse unübersichtlich. Auch bei dem Diabas lassen sich die Ergebnisse nicht durch die einfache quadrat. Gleichung wiedergeben. Für den letzteren wurde die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen in Abhängigkeit von der Tiefe bestimmt. Hieraus ergibt sich, daß auch bei Tiefen von 40—100 km unter Berücksichtigung der bekannten Fortpflanzungsgeschwindigkeit noch kristallines Material mit den Eigg. des Diabases vorhanden sein kann. (Bull. geol. Soc. America **47**. 1235—55. 31/8. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) GOTTFRIED.

John Putnam Marble, *Wahrscheinliches Alter des Monazits vom Mars Hill, Nord Carolina*. Der Monazit hat die Zus. 0,163% Pb, 5,558% Th, 0,0175% U, woraus

sich das Alter zu 584 Millionen Jahren errechnet. (Amer. Mineralogist 21. 456—57. Juli 1936.) ENSZLIN.

Jacques de Lapparent, *Über die Deutung von Pulverdiagrammen von Krystallen bei tonigen Phylliten*. Pulveraufnahmen an tonigen Sedimenten aus der Gegend von Troy, die zu 80% aus Kaolinit u. 20% aus Attapulgit bestanden, ergaben nicht den bei Glimmern auftretenden Netzebenenabstand von 10 Å, sondern nur den bei Kaolinit auftretenden Abstand von 7 Å. Es wird darauf auf Epitaxie der beiden Mineralien geschlossen, d. h. daß die Attapulgitschichten in irgendeiner Art in die Kaolinitischen eingeschoben sind. In einem Sediment aus der Gegend von Terre de Lagny, in dem Attapulgit mengenmäßig überwog, trat die Interferenz entsprechend 10 Å auf, jedoch nicht die, die dem Kaolinitischenabstand entsprach. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 203. 596—99. 5/10. 1936.) GOTTFRIED.

F. Krause, *Elektronenoptische Aufnahmen von Diatomeen mit dem magnetischen Elektronenmikroskop*. Durch Wiedergabe von Originalelektronenaufnahmen von Testsubstanzen soll ein Einblick in die Leistungsfähigkeit des magnet. Elektronenmikroskops gegeben werden. Über die Grenze des Auflsg.-Vermögens ist hierdurch nichts gesagt, da die gezeigten Gitter (Diatomeen) noch ziemlich grobrasterig sind (Gitterkonstante bis 0,3 µ). (Z. Physik 102. 417—22. 14/9. 1936.) BÜSSEM.

H. W. Morse und J. D. H. Donnay, *Optik und Struktur von dreidimensionalen Sphäroliten*. Die opt. Eigg. von künstlichen Sphäroliten u. ähnlichen Aggregaten, welche in Gelatine gezüchtet wurden, werden beschrieben. Unabhängig von der äußeren Form gehören fast alle zu dem Typ der radialstrahligen Krystallisation. Hypothes. wird dies dadurch erklärt, daß durch ein fortwährendes Abbrechen von Fasern eine Art nach beiden Seiten offenes Bündel entsteht, bis ein sphärolitartiges Gebilde entstanden ist. So erklären sich auch einige beobachtete Zwischengebilde. Die „Sphärolitfigur“ (mit gekreuzten Nikols im parallelen Licht) wird mit der Interferenzfigur einachsiger Krystalle verglichen. Die Umwandlungslinie der Sphärolite erscheint ellipt. gestört, wenn der Brechungsindex des Einbettungsmittels zwischen die der Hauptindizes der Fasern fällt. (Amer. Mineralogist 21. 391—426. Juli 1936.) ENSZLIN.

Paavo Haapala, *Über die Serpentinegesteine im nördlichen Karelän*. Beschreibung ultrabas. Gesteine, welche vorwiegend aus Serpentin neben Antigoriten, Talk, Magnesit u. Seifensteinen bestehen. (Bull. Commiss. géol. Finlande Nr. 114. 80 Seiten. Mai 1936. [Orig.: engl.]) ENSZLIN.

G. Issoglio, *Die kobalthaltigen Mineralien von Usseglio*. Vf. beschreibt 16 Mineralien der Lagerstätte von Usseglio, wovon 3 über 10% Co (12,54, 16,32, 24,32%) u. 5 zwischen 5,7 u. 8,74% Co enthalten. Es handelt sich um As u. S enthaltende Mineralien, wie Arsenfahlerz, Co-haltigen Löllingit u. Danait u. Mineralien von der Art des Speiskobalts u. Glaukodots. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 456—59. Sept. 1936. Turin, Univ.) R. K. MÜLLER.

John W. Gruner, *Hydrothermale Verwitterung von Montmorillonit zu Feldspat bei Temperaturen von 245—300°*. Der Montmorillonit wurde in einem vergoldeten Druckgefäß mit KHCO₃-Lsgg. erhitzt. Bei 300° u. 7-tägiger Erhitzung entstand Orthoklas u. zwar nach der röntgenograph. Unters. Adular. Bei 272° konnte nach 10 Tagen das Feldspatgitter u. bei 245° nach 6 Wochen bis 3 Monaten nachgewiesen werden. Bei 200° u. 6-wöchiger Erhitzung blieb der Montmorillonit unverändert. 10%ig. wss. Lsgg. von KCl greifen Montmorillonit in 19 Tagen bei 300° nicht an. Muskovit konnte nie nachgewiesen werden. Die Rk. ist wahrscheinlich folgende: 3 [(OH)₂Al₂Si₄O₁₀ · 2 H₂O] + 2 KHCO₃ → 4 KAlSi₃O₈ + 2 Al(OH)₃ + 8 H₂O + 4 CO₂. Obwohl Orthoklas unter den vorst. Bedingungen unter 245° nicht mehr nachgewiesen wurde, ist es doch wahrscheinlich, daß er sich noch bildet. Das Auftreten von authigenen Feldspäten in Sedimenten weist auf Bldg.-Tempp. von etwa 100° hin. (Amer. Mineralogist 21. 511—15. Aug. 1936.) ENSZLIN.

Fr. Hegemann, *Die Bildungsweise des Quarzes im Bayerischen Pfahl*. Die Geologie des bayr. Pfahls wird ausführlich beschrieben. Der Pfahlschiefer u. der Pfahlquarz stehen in keiner genet. Beziehung zueinander. Letzterer hat sich aus hydrothermalen Lsgg. abgeschieden, worauf das Mitvork. von Bleiglanz, Kupferkies u. Zinkblende, sowie der hohe Goldgehalt der sulfid. Erze, das Auftreten von Flußspat, Baryt, Kupferuranglimmer u. primärem Serizit hinweisen. (Chem. d. Erde 10. 521 bis 538. 1936.) ENSZLIN.

Theodor Ernst, *Der Melilithbasalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine.* (Chem. d. Erde **10**. 631—66. 1936.)
ENSZLIN.

I. Ferenczi, *Über ein bisher unbekanntes Auftauchen des aus krystallinischem Schiefer bestehenden Grundgebirges neben Ipolysiq.* (Földtani Közlöny **66**. 68—69. 1936. [Orig.: dtsh.])
ENSZLIN.

Raymond Edmondson, *Phosphatknollen bei Junction city, Kentucky.* Die Phosphatknollen zeigen konzentr. Ringe u. bestehen hauptsächlich aus Dahlit neben etwas Calcit u. Pyrit. Ersterer ist aus der amorphen Ca-Carbonat-Phosphatgrundmasse durch Rekrystallisation entstanden. (Amer. Mineralogist **21**. 529—31. Aug. 1936.)
ENSZLIN.

Alfred Brammall, *Die umkehrbare Rolle der Tonerde bei den Reaktionsreihen.* Die Rolle des Al_2O_3 bei der Differentiation der Gesteinsmagmen wird behandelt u. das amphotere Verh. desselben besprochen. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24**. 362 bis 366. Sept. 1936.)
ENSZLIN.

Paul M. Tyler, *Graphit, Grünsand, Cyanit, Lithiumminerale, Mineralwolle, Monazit, Strontiumminerale, Vermiculit und Wollastonit.* (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3993.) Lagerstätten, Zus., Produktion, Anwendung, Verbrauch usw. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 1057—73.)
PANGRITZ.

D. I. Schtscherbakow, *Genetische Arten der Berylliumlagerstätten in UdSSR.* Besprechung der hauptsächlich in asiat. Rußland vorkommenden Be-Mineralien u. Be-Lagerstätten. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] **5**. Nr. 1. 35—41. Jan./Febr. 1936.)
V. FÜNER.

Richard J. Lund, *Radium, Uran und Vanadium.* (Vgl. hierzu HESS, C. 1936. I. 3993.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 501—08.)
PANGRITZ.

Lucien Cayeux, *Die phosphathaltigen Kotablagerungen Nord-Afrikas.* Die nordafrikan. Phosphatlagerstätten sind mit ganz wenigen Ausnahmen tier. Ursprungs. Sie enthalten alle Ca-Phosphat, welches auf das polarisierte Licht ohne Einfluß ist. Mit wenig Ausnahmen konnten keinerlei mineral. oder organ. Einschlüsse gefunden werden. Entweder sind die gesamten Knochenreste der Fische u. Meertiere assimiliert worden, so daß jede Spur von ihnen verschwunden ist, oder die hier in Frage kommenden Fische u. Reptilien waren keine Fleischfresser. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. **203**. 217—19. 20/7. 1936.)
ENSZLIN.

Gustavo A. Fester und José Cruellas, *Erdöl, Asphaltit und Vanadin. Geochemische Untersuchung.* (Vgl. C. 1934. II. 2325.) Vff. geben Analysen u. Beschreibung verschiedener peruan. Asphaltite, deren Asche teilweise bis zu 95% aus V_2O_5 besteht. Auch bei diesen Asphaltiten bestätigt sich die Regel, daß mit abnehmender Löslichkeit in Bzl. die D. zunimmt. In dem Mineral Quisquit scheint S (40%) in Form von Thiophenverb. vorhanden zu sein, ebenso auch im primären Asphaltit. Ein neues bituminöses Mineral, dem Vff. den Namen „Broggit“ geben, enthält 0,64% W., 31,8% flüchtige Substanzen, 17,2% fixen C, 51,0% Asche, vorwiegend SiO_2 , wenig tonige Stoffe, CaO, Mn, etwas Ni u. kein V; es stammt vermutlich aus pflanzlichen Harzen. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina **4**. 186—201. 1936.)
R. K. MÜLLER.

Gustavo A. Fester und José Cruellas, *Die Alge Macrocystis pyriferia und der Chilesalpeter.* Der hohe J-Geh. der chilen. Salpeterlager im Verhältnis zum NaCl u. das Fehlen des Br spricht dafür, daß bei der Entstehung dieser Ablagerungen die an der südamerikan. Küste reichlich vorkommende Alge Macrocystis pyriferia beteiligt ist. Vff. nehmen an, daß die elektrogenet. Theorie der Entstehung der Salpeterlager dahin zu modifizieren ist, daß das J u. vielleicht ein kleiner Teil des N aus Meeressalgen stammt. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina **4**. 202—05. 1936.)
R. K. MÜLLER.

F. F. Sseliwanow, *Beiträge zur Kenntnis der Konzentrationsschwankungen der Naturwässer im europäischen Teile der UdSSR.* Zusammenstellung umfassender W.-Analysen (Rückstand, Kohlensäure u. Härte) verschiedener Ströme u. Flüsse, sowie verschiedener Quell- u. Brunnenwässer (einschließlich Leitungswässer) der UdSSR. in Abhängigkeit von den jahreszeitlichen Schwankungen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **8**. 445—70. 1935. Odessa, Chem. Zentrallab.)
KLEVER.

H. L. Wright, *Die Größe der atmosphärischen Kondensationskeime: Einige Folgerungen aus Messungen der Zahl geladener und ungeladener Keime am Kew-Observatorium.* Vf. leitet Formeln ab, die es gestatten, die Größe der atmosphär. Kondensations-

sationskeime aus Messungen des Geh. der Atmosphäre an geladenen u. ungeladenen Kernen u. an positiven u. negativen Ionen zu berechnen. Von den kleinen Ionen wird angenommen, daß sie im Mittel aus 11 W.-Molekülen bestehen. Dann errechnet sich der Radius der Keime bei einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 80% zu $3 \cdot 10^{-6}$ cm, bei 82% relativer Feuchtigkeit zu $4,2 \cdot 10^{-6}$ cm u. bei 89% zu $4,5 \cdot 10^{-6}$ cm. Wird angenommen, daß die hygroskop. Substanz der Keime Schwefelsäure ist, so würde ein Keim im Sommer etwa $18 \cdot 10^{-17}$ g, im Winter etwa $12 \cdot 10^{-17}$ g davon enthalten. Ist die hygroskop. Substanz der Keime ein Salz oder Salpetersäure, so ist der Geh. eines Keimes an diesen etwa halb so groß. (Proc. phys. Soc. 48. 675—89. 1/9. 1936.) BÜCHN.

K. Sztrókay, *Petrographische Studien an der Asche des Vulkans Quizapu (Chile)*. Eine Asche, welche 1200 km von dem Ausbruchsorte entfernt gesammelt wurde, gelangte zur Unters. Dieselbe erfuhr während ihres Lufttransports eine Sortierung entsprechend einer im mäßigen Klima herrschenden Windgeschwindigkeit. Die Korngröße schwankt zwischen 0,05 u. 0,02 mm. Die Asche wird von A. dehydratisiert. Die Analyse mit 69,41% SiO₂, 0,37% TiO₂, 14,64% Al₂O₃, 0,43% Fe₂O₃, 1,29% FeO, 0,05% MnO, 0,97% MgO, 2,16% CaO, 3,89% K₂O, 4,96% Na₂O, 1,19% H₂O⁻, 0,78% H₂O⁺, 0,23% P₂O₅ täuscht über den eigentlichen Charakter des Magmas, da die dunklen Gemengteile unterwegs verlorengegangen sind. (Földtani Közlöny 66. 122—28. 1936. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

ENSZLIN.

G. Malguori und F. Penta, *Vulkanische Gesteine, die widerstandsfähig sind gegen die Korrosion bei Einwirkung von flüssigen Säuren*. Es wurde der chem. Angriff von H₂SO₄ (D. 1,8) u. von konz. HCl auf die folgenden vulkan. Gesteine untersucht: Lava vom Ätna, dolerit. Lava vom Motta S. Anastasia, andesit. Lava vom Monte della Guardia auf der Insel Ponza, trachyandesit. Lava von Barano auf der Insel Ischia, andesit. Lava von Volocz u. rhyolit. Lava von der Insel Ponza. Es ergab sich, daß je höher der SiO₂-Geh. der Gesteine war, um so widerstandsfähiger waren sie gegenüber dem Angriff der Säuren. Aus Dünnschliffunters. ergibt sich, daß die fem. Anteile u. die bas. Plagioklase stärker angegriffen werden als die kieselsäurereichereren Mineralbestandteile. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7. II. 335—38. 30/9. 1936. Neapel, Inst. f. pharmazent. Chemie.)

GOTTFRIED.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Werner Kuhn, *Absolute Konfiguration optisch-aktiver Verbindungen*. Zusammenfassender Vortrag (vgl. hierzu die C. 1934. II. 553. 554 referierten Arbeiten). (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 181—92. 1934.)

PANGRITZ.

W. J. C. de Kok, H. I. Waterman und H. A. van Westen, *Der Wasserstoffwert als Mittel zur Messung der Ungesättigtheit*. Die Best. der H₂-Aufnahme bei der katalyt. Hydrierung ist in vielen Fällen genauer als die auf Halogenaddition beruhenden Methoden. Vff. geben eine kurze Übersicht über die Ergebnisse der diesbezüglichen Arbeiten von WATERMAN u. Mitarbeitern (vgl. z. B. C. 1935. I. 2976 u. früher) u. beschreiben die benutzte Apparatur. — Darst. von Pt- u. Pd-Kohlekatalysatoren durch Red. von PdCl₂ oder PtCl₂ mit Hydrazin in sodaalkal. Lsg. bei Ggw. von Norit oder Carboraffin erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 70°. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 225—28. 7/8. 1936.)

OSTERTAG.

K. Freudenberg, *Die Methodik der Konstitutionsermittlung hochmolekularer Naturstoffe*. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vf. über Tannin, Cellulose, Stärke, kondensierte Gerbstoffe, Lignin, hochmolekulare Naturstoffe mit spezif. Wirksamkeit (Insulin, gruppenspezif. Substanzen). (Mh. Chem. 69. 144—60. Okt. 1936.)

BREDERECK.

Ch. Degard, *Untersuchung der Chloroformstruktur durch Elektronenbeugung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 1594 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. Belgique 45. 15—20. Jan. 1936. Lüttich [Liege], Univ., Inst. f. allg. Chemie.)

SKALIKS.

L. O. Brockway und H. O. Jenkins, *Die Molekülstrukturen der Methylverbindungen von Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Stickstoff, Schwefel und Quecksilber und die Kovalenzradien der nichtmetallischen Elemente*. Die Elektronenbeugung der Fluoride u. Chloride von C, Si, Ge, Sn, P u. As weisen Atomabstände auf, die kleiner sind als die entsprechenden Summen der kovalenten Radien für diese Verb. Die Elektronenbeugung der Tetramethyle von Si, Ge, Sn, Pb, ferner N(CH₃)₃, S(CH₃)₂ u. Hg(CH₃)₂ wurde in ähnlicher Art wie früher aufgenommen u. gedeutet (BROCKWAY, C. 1936. II.

2852). Es werden Kernabstände gefunden für Si—C = 1,93 Å, Ge—C = 1,98 Å, Sn—C = 2,18 Å, Pb—C = 2,29 Å, N—C = 1,47 Å, S—C = 1,82 Å. Die Messungen von Hg(CH₃)₂ wiesen experimentelle Schwierigkeiten auf, die einen nur angenäherten Wert Hg—C = 2,2 Å (±0,1) zuließen. Der Bindungswinkel zwischen C—N—C beträgt 108°. Die Meßgenauigkeit beträgt rund ±0,03 Å. Die Kernabstände stimmen mit den von PAULING gemessenen überein (C. 1934. I. 3303). Der Bindungstyp ist derselbe wie zwischen gleichen Atomen. Die Existenz eines Dipolmomentes hat prakt. keinen Einfluß auf den Kernabstand. Die Unstimmigkeiten, die bei Fluoriden u. Chloriden der oben erwähnten Elemente auftreten (Bindungsverkürzung gegenüber den Kovalenzradien) sind nicht auf teilweisen Ionencharakter der Bindungen zurückzuführen (etwa SiCl₃+Cl⁻). Die auftretende Verkürzung wird so gedeutet, daß in einem Molekül 2 Strukturen möglich sind, derart, daß Resonanz zwischen Doppelbindung u. einfacher Bindung zweier Strukturen besteht. Die maximale Verkürzung in solchem Falle würde 10% betragen u. stimmt bei den Chloriden mit den Befunden überein. Im Falle der Fluoride, bei denen noch größere Verkürzungen beobachtet werden (SiF₄ = 15%, PF₃ = 13%) wird ein Einfluß durch die ausgesprochene Elektronegativität von F angenommen. Die Unstimmigkeiten, die dagegen beim CH₃F auftreten (sehr geringe Verkürzung) bedürfen weiterer Aufklärung. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2036—44. 9/10. 1936. Pasadena, Calif., U. S. A., California Inst. of Technology, Gates and Crellin Lab. of Chem.)

MECKBACH.

Christopher L. Wilson, *Die Struktur des Benzols*. Teil IX. *Unmittelbare Beobachtung der Fluoreszenzspektren von Benzol- und Hexadeuterobenzoldampf im Absorptionsgebiet*. (VIII. vgl. C. 1936. II. 3406.) Die im Teil V dieser Arbeit (vgl. C. 1936. II. 3405) gegebene Analyse der Fluoreszenzspektren von Benzol- u. Hexadeuterobenzoldampf wird durch neue Messungen ergänzt, bei welchen die Überführung des Resonanzspektrums in das Fluoreszenzspektrum nicht durch Anwendung hohen Benzoldampfdrucks erzielt wird, sondern durch Zusatz eines indifferenten Fremdgases von genügend hohem Druck (vgl. CUTHBERTSON u. KISTIAKOWSKY, C. 1936. I. 3666). Auf diese Weise gelingt es, Übergänge zwischen 2 der 3 insgesamt beobachteten Elektronenanregungszustände u. dem Grundzustand, die bisher wegen der starken Eigenabsorption des Benzoldampfes in dem betreffenden Spektralgebiet nicht vollständig beobachtet werden konnten, unmittelbar zu fotografieren. Die besten Resultate werden erzielt mit 0,1—0,3 mm C₆H₆ bzw. C₆D₆ u. 760 mm N₂. Die Auswertung der Aufnahmen bestätigt früher gezogene Schlüsse. Die Apparatur zur Erzeugung der Spektren ist in Teil V beschrieben. (J. chem. Soc. London 1936. 1210—14. Aug. London, Univ. College.)

MARTIN.

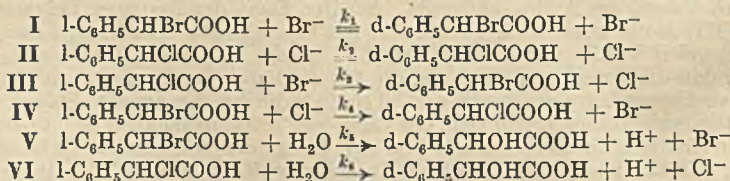
D. Ll. Hammick und R. P. Young, *Komplexbildung zwischen Polynitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. III. *Systeme, die Tetranitromethan enthalten*. (II. vgl. C. 1936. I. 4548.) Aus der Tatsache, daß eine große Zahl von Substanzen, die anion. reagieren können, beim Vermischen mit dem an sich farblosen Tetranitromethan meist gelbe (Absorptionsmaximum 4500 Å), aber wie Anthracen auch rot-orange gefärbte Lsgg. geben, ist auf eine Wechselwrkg. der Komponenten zu schließen. Die auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, die beim Vermischen der Lsgg. von aromat. Polynitroverb., wie Trinitrobenzol, u. aromat. oder ungesätt. KW-stoffen oder auch Basen, wie Anilin, auftreten. Aus den Lsgg. der Systeme: Polynitroverb. aromat. KW-stoffe lassen sich gewöhnlich gut kristallisierte Verb. erhalten; bei den entsprechenden Verb. mit Tetranitromethan gelingt das nicht. Es ist daher anzunehmen, daß die komplexen Moleküle, die für die Farbe der Systeme mit Tetranitromethan verantwortlich sind, weniger stabil sind als die mit den aromat. Polynitroverb. Vff. bestimmten colorimetr. den Geh. der Lsgg. von Tetranitromethan u. KW-stoffen an farbigem Komplex in Abhängigkeit von der Konz. der KW-stoffe. Unter den Annahmen, daß für die Systeme (farbiger Komplex \rightleftharpoons Komponenten) das Massenwrkg.-Gesetz u. das LAMBERTSche Gesetz gültig u. die Konz. *c* des gebildeten Komplexes klein ist, folgt, daß sich die Farbintensität *D* der Lsg. linear mit der Konz. *b* des KW-stoffs ändern muß. Dies trifft mit einer Ausnahme (Mesitylen) für alle untersuchten Tetranitromethansysteme zu. Aus den Neigungswinkeln der Geraden *d D/d b* gegen *b* lassen sich die relativen Stabilitäten der gebildeten Komplexe ableiten, falls die Extinktionskoeff. ϵ ganz oder nahezu unabhängig von der Natur der verwendeten KW-stoffe wären. Zur Kontrolle hierfür werden die Neigungswinkel der Funktionen *d D/d b* für die Verb. einer Reihe von KW-stoffen: Bzl., Toluol, α -Nitronaphthalin, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin, β -Methylnaphthalin mit Pikrinsäure bestimmt, deren relative Stabilitäten

nach Verss. von MOORE, SHEPHERD u. GOODALL (C. 1931. II. 1097) bekannt sind. Mit einer Ausnahme (α -Nitronaphthalin, Deutung siehe Original) ergeben die Neigungswinkel der dD/db Kurven dieselbe Reihenfolge wie die von MOORE, SHEPHERD u. GOODALL gemessenen Gleichgewichtskonstanten. Dasselbe gilt für die von DIMROTH u. BAMBERGER (Liebigs Ann. Chem. 438 [1924]. 67) untersuchten KW-stoffe Bzl., Anthracen, Naphthalin, β -Methylnaphthalin, 2,4-Dimethylnaphthalin, β -Naphthol. Die Neigungswinkel sind daher den Gleichgewichtskonstanten nahezu proportional anzunehmen. Die Fähigkeit der Bzl.-Derivv. C_6H_5R in Verb. mit Tetranitromethan anion. zu reagieren, hängt von der Natur des Substituenten R ab. Folgende Werte relativer Gleichgewichtskonstanten werden für die verschiedenen R gefunden: H 0,05; CH_3 0,90; $O-CO-CH_3$ 1,68; OH 12,28; OC_6H_5 15,87; OCH_3 20,41; OC_2H_5 20,62. Die Reihenfolge entspricht den von ROBINSON-INGOLD angegebenen Prinzipien, die Fähigkeit betreffend, Anlagerungsverb. zu geben. Nur Phenol sollte auf den Diphenyläther folgen. Die Abweichung erklärt sich damit, daß Phenol in Lsgg. assoziiert ist, u. daher einen zu kleinen Wert für die Gleichgewichtskonstante ergibt. Aus der Temp.-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird die Bldg.-Wärme von Komplexen mit Tetranitromethan ermittelt (Werte in kcal): p-Xylol 0,72; Diphenyläther 1,55; Naphthalin 0,60; β -Methylnaphthalin 0,71; 2,4-Dimethylnaphthalin 0,58; β -Naphthol 0,86; α -Nitronaphthalin 1,69; Anthracen 1,59. Bei Mesitylen ändert sich die Farbintensität D nicht linear mit der zum Tetranitromethan hinzugefügten Menge b des KW-stoffs; dies liegt daran, daß in diesem Falle die Konz. c des gebildeten Komplexes nicht mehr zu vernachlässigen ist. Wird das berücksichtigt, so ergibt sich eine relative Gleichgewichtskonstante von 7,4. Die wahre Gleichgewichtskonstante berechnet sich zu 0,068. Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich, daß in einer Lsg., die molar ist, an Bzl. u. Tetranitromethan 10^{-4} g Mol gefärbter Komplex pro Liter enthalten sind. (J. chem. Soc. London 1936. 1463—67. Okt. Oxford, The DYSON PERRINS Lab.)

THILO.

M. Stoll und A. Rouvé, *Vieltgliedrige heterocyclische Verbindungen*. 10. *Über die Bestimmung von Ringschlußgeschwindigkeiten*. (9. vgl. C. 1936. II. 1897.) Vff. lehnen die von SALOMON (C. 1936. II. 3284) gegen ihre Arbeiten gemachten Einwände ab u. tun dar, daß SALOMON dadurch, daß er in seinen Arbeiten die Rk.-Geschwindigkeit durchweg auf die funktionellen Gruppen bezogen hat (dx/dt), allen Berechnungen u. Diskussionen jedoch die Geschwindigkeit dc/dt zugrunde legt, einen prinzipiellen Fehler begeht. Sie führen die in bezug auf die Ringschlußgeschwindigkeiten sichergestellten Punkte im einzelnen auf, deren Festlegung dadurch möglich wurde, daß die Vff. bei einer eingehenden Unters. über die heute bereits in techn. Maßstab ausgeführte Lactonisierung der *Pentadecanol-15-säure-1* zu *Exaltolid* in den Besitz eines Zahlenmaterials gelangten, das ihnen erlaubte, die früher durch rein theoret. Überlegungen aufgefundenen Beziehungen auch experimentell zu bestätigen. (Helv. chim. Acta 19. 1079—95. 1/10. 1936. Genf, FIRMENICH & Co. VORM. CHUIT, NAEF & Co.) BEHRLE.

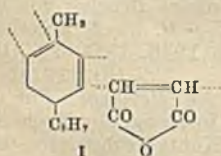
M. J. Young und A. R. Olson, *Der Mechanismus von Substitutionsreaktionen*. *Die Substitution von Brom und Chlor in Phenylbrom- und Phenylchloroessigsäure durch Chlor- und Bromionen in wässriger Lösung*. Vff. haben das gesamte System von Rkk. aufgeklärt, das abläuft, wenn *l*-Phenylbromessigsäure mit Cl-Ionen in wss. Lsg. reagieren kann:



Die Rk.-Geschwindigkeitskonstanten k_1-k_6 sind bei verschiedenen Temp. zwischen 15 u. 50° bestimmt worden. Für die Rkk. I—IV sind auch die Aktivierungswärmen sowie die temperaturunabhängigen Faktoren berechnet worden. Letztere Größen hätten bei den Rkk. V u. VI zweifelhafte Bedeutung, da die Konstanten (k_5 u. k_6) dieser Rkk. Mittelwerte darstellen über mehrere Einzelrkk., die in der Arbeit diskutiert werden. Für Rk. IV kann an Hand des Geschwindigkeitsgesetzes gezeigt werden, daß ihr Ablauf mit vollständiger WALDENscher Umkehrung verknüpft ist in Übereinstimmung mit den von OLSON einerseits, BERGMANN, POLANYI u. SZABO andererseits vertretenen Ansichten über den Mechanismus von Substitutionsrkk. Die Akti-

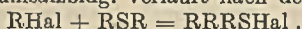
vierungsenergien u. Stoßzahlen werden mit den entsprechenden Werten bei der von OLSON u. LONG untersuchten Rk. der l-Brombernsteinsäure mit Cl-Ion (vgl. C. 1936. II. 1881) verglichen; es werden enge Beziehungen festgestellt. Die Stoßzahlen der Rkk. I—IV können nach einer statist. Methode auch rechner. erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1157—62. 7/7. 1936. Berkeley, Calif.) MARTIN.

Edwin R. Littmann, *Der Mechanismus der Diensynthese*. Die Rk. zwischen α -Phellandren u. Maleinsäureanhydrid, bei welcher nach Beobachtungen von DIELS u. ALDER (vgl. C. 1928. I. 1186) ein gefärbtes Zwischenprod. bei der Bldg. des farblosen α -Phellandrenmaleinsäureanhydrid auftreten soll, wird kinet. untersucht. Die an Lsgg. in Aceton ausgeführten Messungen ergeben, daß nur in verdünnterer Lsg. ein annähernd monomolekularer Verlauf auftritt. In einem präparativen Vers. ohne Lösungsmittel gelingt es ein polymeres Nebenprod. zu fassen, welches Maleinsäureanhydrid u. das Terpen im Verhältnis 4:3 oder 5:4 enthält. Die wahrscheinlich langgestreckte Struktur des Polymerisats: $C_4H_2O_3(C_{10}H_{16} \cdot C_4H_2O_3)_n C_4H_2O_3$ deutet auf ein bifunktionelles Zwischenprod. vom Typus I,



das gleichzeitig auch das Auftreten einer Färbung erklären würde. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1316—17. 7/7. 1936. Wilmington, Delaware, Hercules Powder Co.) MARTIN.

Nils Hellström, *Die Kinetik der Sulfoniumverbindungen*. I. Es wurde bei 25° durch elektrometr. Best. der gebildeten Jodionen die Sulfoniumsalzbdg. untersucht zwischen einerseits *Methylthioglykolsäure*, *Äthylthioglykolsäure*, *primäre u. sekundäre Propylthioglykolsäure*, *primär-n-*, *primär-iso-*, *sekundär-n-* u. *tertiäre Butylthioglykolsäure*, *Methylthiohydracrylsäure*, *Sulfididessigsäure*, *Sulfididessigsäuremonamid*, *Sulfidessigsäure- α -propionsäure*, *Sulfidessigsäure- β -propionsäure*, *Sulfid- α,α' -dipropionsäure*, *Sulfid- α,β -dipropionsäure*, *Sulfid- β,β' -dipropionsäure*, *Phenylthioglykolsäure*, *Benzylthioglykolsäure*, *α -Phenäthylthioglykolsäure*, *β -Phenäthylthioglykolsäure*, *Benzhydrylthioglykolsäure* u. *2-Phenylisopropylthioglykolsäure*, u. andererseits *Jodessigsäure*, *Jodacetamid*, *α -Jodpropionsäure* u. *β -Jodpropionsäure*. Es wurde gefunden, daß die Rk. in neutraler Lsg. bimolekular verläuft u. daß es sich dabei um einen Salzeffekt handelt. Von (OH)-Ionen wird die Umsetzungsgeschwindigkeit wenig oder gar nicht beeinflusst, in saurer Lsg. verläuft sie langsamer, u. zwar um so langsamer, je kleiner der Neutralisationsgrad ist. Die Sulfoniumsalzbdg. verläuft nach dem Schema



(Z. physik. Chem. Abt. A. 177. 337—54. Okt. 1936. Stockholm, Techn. Hochsch. Organ.-chem. Lab.)

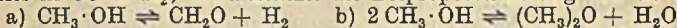
GOTTFRIED.

D. M. Newitt und **J. H. Burgoyne**, *Die Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken*. I. Benzol. II. Toluol. III. Äthylbenzol. (Vgl. C. 1935. I. 1206.) Beim Erhitzen von Bzl.-O₂- oder Bzl.-Luftgemischen, die überschüssiges Bzl. enthalten, unter hohem Druck tritt als erstes Pk.-Prod. *Phenol* auf; unter günstigen Bedingungen können 53,5% des Bzl. in Phenol übergehen. Bei weitergehender Oxydation bilden sich Hydrochinon u. Chinon, worauf der Ring aufgespalten wird. — Alkylderivv. des Bzl. werden gleichzeitig im Kern u. in der Seitenkette oxydiert. Toluol liefert einerseits *Benzylalkohol*, *Benzaldehyd* u. *Benzoessäure*, andererseits *2,4-Dioxytoluol*, neben geringen Mengen *Dibenzyl* (aus der Pyrolyse von Toluol) u. Bzl. (aus der therm. Zers. von C₆H₅·CO₂H). Durch geeignete Auswahl der Rk.-Bedingungen kann jedes der Seitenkettenoxydationsprodd. bevorzugt erhalten werden. Beim Äthylbenzol beginnt die Seitenkettenoxydation am α -C-Atom u. führt zu *Phenylmethylcarbinol*, *Acetophenon* u. *Benzoessäure*; die gleichzeitige Kernoxydation gibt hauptsächlich *2,4-Dioxyäthylbenzol*. Bis zu $\frac{3}{4}$ des bei der Oxydation von Toluol u. Äthylbenzol verbrauchten O entfallen, soweit es sich um die Bldg. von aromat. Prodd. handelt, auf die Bldg. von Seitenkettenderivv. Im Gegensatz zu Bzl. zeigen Toluol u. Äthylbenzol deutliche Induktionsperioden. Vergrößerung der Oberfläche verzögert die Oxydation von Bzl., hat aber keinen Einfluß auf die von Toluol u. Äthylbenzol. Zusatz von N₂ verzögert alle drei Rkk. in gleichem Maße. Nach diesen Beobachtungen sind Kettenrkk. an der Oxydation beteiligt, jedoch ist der für die Oxydation des Bzl. maßgebende Mechanismus ein anderer als bei den Alkylderivv. — Dampfdruck von *Äthylbenzol* bei 136,15, 200, 250, 300 u. 330° 1, 4,50, 10,05, 19,50 u. 28,30 at, krit. Temp. 335,0 \pm 0,2°, krit. Druck 30,2 \pm 0,2 at. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 153. 448—62. Jan. 1936.)

OSTERTAG.

H. J. Emeléus und L. J. Jolley, *Kinetik der thermischen Oxydation von Methylamin*. Es wurde zunächst die therm. langsame Oxydation von Methylamin in dem Temp.-Bereich von 330—390° untersucht. Die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich ausdrücken durch eine Gleichung der Form $v = n_0 e^{(\delta - \beta)t/\Delta t} / (\delta - \beta) = A e^{\psi t}$, wo n_0 die Geschwindigkeit der Bldg. akt. Zentren, δ u. β die Wahrscheinlichkeiten der Kettenbldg. u. Kettensprengung u. Δt die Zeit bedeutet zur Bldg. einer Bindung in der Kette. ψ schließlich ist $= B p^n \gamma^a e^{-C/T}$, wo p den Druck, γ den Molanteil brennbaren Gases in dem Gasgemisch u. B, n, a, C Konstanten bedeuten. ψ ändert sich mit Druck u. Temp. nach $\psi = B' p^{0,83} e^{-15000/T}$. Es wurde weiter der krit. Explosionsdruck von Methylamin-O₂-Gemischen bestimmt. Die Abhängigkeit dieses Druckes von der absol. Temp. ist gegeben durch die Gleichung $\ln p_c/T = A'/T + B$, wo A' unterhalb 490° 12 500, oberhalb 490° 9300 ist. (J. chem. Soc. London 1936. 1524—29. Okt. London, S. W. 7, Imperial College.) GOTTFRIED.

Ernst Kuss, *Zur Kenntnis des Zersetzungsmechanismus von Methanol*. Für die techn. Gewinnung von CH₂O aus Me. [= Methanol] war es von Interesse, den Mechanismus der Zers. von Me. in Ggw. von Stoffen zu kennen, die als Kontaktsubstanzen oder als Werkstoffe für techn. Anlagen in Frage kommen. Die Zers. von Me. läßt sich prakt. auf die Primärkk. a) u. b) zurückführen; sekundär zerfällt nach a) entstandener Formaldehyd in CO u. H₂, nach b) entstandener Dimethyläther einerseits in CH₄ u. CH₂O, andererseits in CO u. H₂; dazu kommt die Disproportionierung von CO in CO₂ u. C



u. das Methangleichgewicht. Ag-Wolle beschleunigt hauptsächlich die Rk. a), Al hauptsächlich die Rk. b). Fe wirkt zunächst als guter CH₂O-Bildner; in dem Maße, wie durch sek. Rkk. Kohle gebildet wird, treten die übrigen Zers. in den Vordergrund. — Die Zers. von Me. beginnt in Ggw. von Quarzglas, Ag, Pt, Al, Cu, Fe, CaO u. Kohle bei 650, 400, 500, <300, 450, 550, 450 u. 450°. (Angew. Chem. 49. 483—86. 18/7. 1936. Duisburg, Kupferhütte.) OSTERTAG.

R. P. Bell und J. F. Brown, *Säurekatalyse in nichtwässerigen Lösungsmitteln*. Teil III. *Die Umlagerung von N-Jodformanilid in Anisollösung*. (II. vgl. C. 1936. I. 3489.) Es wurde die Kinetik der Umlagerung von N-Jodformanilid in p-Jodoformanilid in Anisollsg. in Ggw. 1. Dichloressigsäure, 2. o-Nitrobenzoesäure, 3. Monochloressigsäure, 4. m-Nitrobenzoesäure, 5. Benzoesäure, 6. Zimtsäure, 7. Trimethylsigssäure u. 8. 2,4,6-Trichlorphenol untersucht. Die Umwandlung ist einfach molar, die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Konz. des N-Jodformanilids u. der Konz. der zugesetzten Säure. Bei der Umwandlung entsteht etwas freies Jod; es wird vermutet, daß dies der folgenden Rk. zuzuschreiben ist: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NJ} \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CHO}) \cdot \text{N}(\text{CHO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{J}_2$, doch wurde die Beobachtung nicht näher untersucht. Für die angewandten Säuren ergeben sich als katalyt. Konstanten 1. 1,73, 2. 1,31, 3. 1,07, 4. 0,646, 5. 0,353, 6. 0,265, 7. 0,425, 8. 0,242. Die Beziehung zwischen diesen Konstanten u. den Dissoziationskonstanten in W. ist, wenn man beide Werte logarithm. gegeneinander aufträgt, nahezu linear. (J. chem. Soc. London 1936. 1520—24. Okt. Oxford, Phys.-chem. Labor., Balliol College and Trinity College.) GOTTFRIED.

Radu Titeica, *Untersuchung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren einiger Kohlenwasserstoffe mit mehreren Benzolringen*. (Vgl. C. 1936. II. 55.) Es wurden die Absorptions- u. Fluoreszenzspektren von Bzl., Toluol, Äthylbenzol, Diphenylmethan, Benzyl-naphthalin, Naphthalin, α -Methylnaphthalin, Diphenyl, Dibenzyl, Benzyl-diphenyl, Stilben, Dimethylstilben, Tetraphenyläthylen, Chrysen, Phenanthren, Pyren, Fluoren, Acenaphthen in Hexan oder A. gel. mit einem HILGER-Spektrographen gemessen. Beide Serien von Spektren können zur Identifizierung der genannten KW-Stoffe verwendet werden, doch sind die Fluoreszenzspektren einfacher gebaut u. weisen schmalere Banden auf. Die einzelnen charakterist. Absorptionsbanden liegen zwischen 2400 u. 3800 Å. Durch aliph. oder arom. Doppelbindungen oder benachbarte Bzl.-Ringe (Diphenyl) werden die Banden verbreitert, wobei sie jedoch unschärfer werden u. auch weniger stark ausgeprägte Maxima zeigen. Acenaphthen gab kein Fluoreszenzspektrum. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 11. 445—70. Mai/Juni 1936. Bukarest, Lab. d'optique de l'Univ.) J. SCHMIDT.

H. Conrad-Billoth und G. Förster, *Substitution und Absorptionsbandenverschiebung*. VIII. *Dihalogenbenzole*. (VII. vgl. C. 1936. II. 2697.) Es werden die Absorptionskurven der folgenden Dihalogenbenzole in Hexan als Lösungsm. mitgeteilt: o- u. m-Fluorchlorbenzol, p-Fluorbrom- u. p-Fluorjodbenzol, o-, m- u. p-Chlorbrombenzol, o- u. m-Dibrombenzol, o-, m- u. p-Chlorjodbenzol, p-Bromjodbenzol. Die Spektren werden im Sinne der

in der III. Mitt. aufgestellten „Rechenregel“ diskutiert, wobei sich ergibt, daß die nur Cl u. Br enthaltenden Derivv. sich dem Additions-gesetz ohne weiteres fügen, während bei den fluorsubstituierten Körpern völlig ungeklärte Abweichungen auftreten. (Z. physik. Chem. Abt. B. **33**. 311—18. Aug. 1936. Graz-Leoben, Phys.-chem. Inst. der Techn. u. Montanist. Hochschule.) MARTIN.

I. W. Obreimov und A. Prikhotjko, *Absorptionsspektren von Krystallen bei niedrigen Temperaturen*. II. *Absorptionsspektrum von Phenanthren bei 20° K.* (I. vgl. C. 1932. II. 1891.) In Fortsetzung früherer Unters. wird eine Beschreibung des Absorptionsspektrums von Phenanthren bei 20° K in polarisiertem Licht gegeben. Eine vollständige Systematik des Spektrums zu erhalten, gelang nicht. Das Spektrum läßt sich in drei Teile zerlegen, ein Vor-, Haupt- u. Nachspektrum, deren Grenzen zwischen 26 000—28 000 cm⁻¹, 28 000—33 000 cm⁻¹, 33 000 cm⁻¹ u. weiter gezogen werden. Das Spektrum für den der Ebene (010) parallelen Lichtvektor besteht aus etwas engeren Banden als das Spektrum für die andere Komponente, beide Spektren sind aber sehr ähnlich. Einzelheiten der versuchsweisen Auflösung des Spektrums vgl. im Original. (Physik. Z. Sowjetunion **9**. 34—47. 1936.) E. MÜLLER.

I. W. Obreimow und A. Prikhotjko, *Absorptionsspektren von Krystallen bei niedrigen Temperaturen*. III. *Das Spektrum des Anthracens bei 20° K.* (II. vgl. vorst. Ref.) Eingehende Wiedergabe des Anthracenspektrums bei 20° K in der im Voranstehenden angedeuteten Weise. Wie beim Phenanthren ist eine Schwingungsfrequenz von 1400 cm⁻¹ vorhanden. Die Frequenz bei 350—400 cm⁻¹ scheint ebenfalls eine Schwingungsfrequenz zu sein. Der Vergleich mit dem Damfpektrum zeigt, daß das Spektrum der Krystalle um 2100 cm⁻¹ nach längeren Wellen verschoben ist. Einzelheiten des Spektrums sowie eine kurze Erörterung des Zusammenhanges des Krystall-spektrums mit dem Krystallbau vgl. im Original. (Physik. Z. Sowjetunion **9**. 48—56. 1936.) E. MÜLLER.

Paresh Chandra Dutta, *Untersuchungen über indigoide Farbstoffe*. IX. *Eine Untersuchung über die Absorptionsspektren isomerer thioindigoide Farbstoffe.* (VIII. vgl. C. 1935. II. 2366.) Vf. hat von 36 der in den Mitt. II—VIII beschriebenen Farbstoffe die Absorptionsspektren im sichtbaren Teil des Spektrums untersucht. Als Lösungsm. wurde wegen der Schwerlöslichkeit dieser Farbstoffe ausschließlich Nitrobenzol verwendet. Es hat sich gezeigt, daß die aus 2,3-Naphthoxythiophen dargestellten Farbstoffe viel breitere Absorptionsbanden haben als die aus 1,2- u. 2,1-Naphthoxythiophen dargestellten, u. daß ihre Absorptionstiefe viel größer ist. Der Hauptteil der Banden der 2,3-Isomeren liegt auch weit nach dem roten Teil des Spektrums zu, woraus sich die tiefere Färbung dieser Verb. ergibt. Der ungesätt. Zustand an der akt. Stelle der 2,3-Isomeren ist viel größer als bei den anderen Verb.; die in der VIII. Mitt. gegebene Erklärung ist ganz einleuchtend. Die sehr ähnliche Konst. der 1,2- u. 2,1-Verb. kommt auch in den wenig differierenden Kurven zum Ausdruck. (Ber. dtsh. chem. Ges. **69**. 2343—46. 7/10. 1936. Muzaffarpur [Indien], G. B. B. Coll.) LINDENBAUM.

A. Killen Macbeth und J. R. Price, *Die Absorptionsspektren von 1,2,3-Benzotriazolen*. Unters. der Absorptionsspektren von 1,2,3-Benzotriazol (I), 1-Methyl-, 3,6-Dimethyl-, 1-Oxy- (II), 1-Oxy-6-methyl-, 1,2,3-benzotriazol (III), 3-Methyl-, 1,2,3-benzotriazol-1-oxyl-, 1-Methoxy-, 6-Nitro-, 6-Nitro-1-methyl-, 6-Nitro-3-methyl-, 6-Nitro-1-oxy-, 6-Nitro-1-methoxy-, 1,2,3-benzotriazol, 6-Nitro-3-methyl-, 1,2,3-benzotriazol-1-oxyl-, 6-Nitro-1-oxy-5-methyl- (IV), 6-Nitro-1-methoxy-5-methyl-, 1,2,3-benzotriazol, 6-Nitro-3,5-dimethyl-, 1,2,3-benzotriazol-1-oxyl u. 5-Nitro-3-oxy- α,β -naphtho-1,2,3-triazol (V) in alkoh. u. wss. Lsg. I u. seine Derivv. absorbieren in zwei Hauptgebieten, von denen nach eingehendem Vergleich der Benzotriazolspektren mit denen von Verb. mit einem $—N=N—C_6H_5$ oder $>C=C—C_6H_5$ -System, die kurzwelligere Absorption einem Elektron in dem C=C-System des Benzolkerns u. die andere der $—N=N$ -Gruppe des Triazolringes zugeteilt wird. Kernalkylierung bewirkt eine deutlichere Trennung der beiden Absorptionsgebiete. Im Fall der Nitroverb. wird nur dann eine für diese Gruppe charakterist. Absorption beobachtet, wenn entweder wss. Lsgg. untersucht werden oder im Triazolring eine OH- oder OCH₃-Gruppe vorhanden ist. II liegt in alkoh. Lsg. als Gleichgewichtsmischung zweier tautomerer Formen vor mit etwa 20% der 1-Oxydform. Ähnlich verhält sich III. Dagegen sind die Nitrooxytriazole als stabile Oxyformen sowohl in alkoh., wie wss. Lsg. vorhanden. Die bei diesen Verb. beobachteten Verschiebungen der Absorptionsmaxima beim Übergang von alkoh. zu wss. Lsgg., werden mit der Ionisation in wss. Medium in Zusammenhang gebracht,

Versuche. Darst. von IV: aus 4,6-Dinitro-m-tolyhydrazin durch mehrstd. Erhitzen unter Rückfluß mit alkoh. NH_3 . Nach Zugabe von verd. HCl u. Entfernung des A., blaßgelbe Prismen vom F. 196—197°. — 1-Oxy-6-methyl-1,2,3-benzotriazol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_3$ (III). Das durch Nitrieren von p-Chlortoluol erhaltene Gemisch wird fraktioniert u. der bei 255—260° sd. u. an 3-Nitro-4-chlortoluol reiche Anteil 20 Stdn. mit überschüssiger alkoh.-wss. Lsg. von Hydrazinhydrat erhitzt. Nach Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Ä. u. Ansäuern farblose Nadeln vom F. 178—179°. — 5-Nitro-3-oxy- α,β -naphtho-1,2,3-triazol, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$ (V). Aus 2,4-Dinitrochlor-naphthalin u. Erhitzen mit Ä. u. Hydrazinhydrat, h. filtrieren, Rückstand mit sd. W. ausziehen, abkühlen u. das Hydrazinsalz des 2,4-Dinitro- α -naphthols abtrennen, schließlich V durch Ansäuern mit verd. HCl ausfällen. Verpufft bei 236°. — Darst. der übrigen Verbb. nach Angaben der Literatur. (J. chem. Soc. London 1936. 111 bis 119. Jan. Adelaide, Univ.)

E. MÜLLER.

R. Ananthakrishnan, Die Ramanspektren von Trimethylamin und einiger Verbindungen des Hydroxylamins und Hydrazins. (Unters. der Ramanspektren von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (I), $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (II), $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (III), $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HCl}$ (IV) u. $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (V). II, III u. IV werden in kristallisiertem Zustand u. in konz., wss. Lsg., V in 50%/ig. wss. Lsg. aufgenommen. Die an I beobachteten Frequenzen werden mit Hilfe der Polarisationswerte erörtert. In dem Frequenzintervall von 1100—1500 cm^{-1} findet Vf. merkliche Differenzen zwischen den Spektren von I u. Isobutan. Insbesondere ist die Aufspaltung der Ramanlinie 1450 in drei Komponenten ein charakterist. Merkmal des Ramanspektrums von I. II u. IV zeigen in festem Zustand nur eine einzige Linie, die ebenso in wss. Lsgg. erhalten bleibt. Die Ergebnisse der Ramanspektren der Salze II bis IV scheinen die auf Grund der Elektronentheorie der Valenz aufgestellte Konst. dieser Verbb. zu stützen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4. 204—12. Aug. 1936.)

E. MÜLLER.

C. S. Venkateswaran, Die Ramanspektren einiger Formiate und die Konstitution der Ameisensäure. Unters. der Ramanspektren von Natrium-, Calcium-, Cadmium- u. Bleiformiat in festem Zustand u. in wss. Lsg. Für das Formiat werden die folgenden mittleren Frequenzen erhalten: 2834, 2734, 1717, 1534, 1347 u. 857 cm^{-1} . Aus der Anwesenheit der Linien 2834 u. 1347, die die Valenzschwingung bzw. Deformationschwingung der HCO -Gruppe darstellen, folgt die Ggw. dieser Gruppe in dem Formiat. Die Ggw. der Linien bei 2834 u. 2732 gibt ferner einen direkten Hinweis für die Existenz der CH -Gruppe in der Ameisensäure. Die festen Stoffe geben schwache Linien bei 2976 u. 1398. Für die Formiate scheint die Linie bei 1534 charakterist. zu sein. Dagegen ist die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz bei 1717 in den Spektren der Kristalle überraschenderweise nur sehr schwach vorhanden. In wss. Lsg. läßt sie sich aus Gründen der Versuchsanordnung nicht feststellen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2. 615—20. Dez. 1935.)

E. MÜLLER.

C. S. Venkateswaran, Bemerkung zu den Ramanspektren der Metallformiate und der Konstitution der Ameisensäure. Zur Vermeidung von Zweifeln an der Richtigkeit der in der früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) gemachten Zuordnung der Linien 2834 u. 1347 wird festgestellt, daß die erste Frequenz bei 2834 nicht einer OH-, sondern nur einer CH -Bande zugeschrieben werden kann. Die große Verschiebung von 2963 in HCOOH zu 2834 in den Salzlsgg. wird dem Einfluß des Feldes des benachbarten Ions auf die CH -Gruppe zugeschrieben, das die Bindungskräfte zwischen dem C- u. dem H-Atom vermindert, ohne aber ein vollständiges Aufbrechen der CH -Bindung zu bewirken. Ferner weisen nach den Unters. von KOHLRAUSCH zahlreiche aliph. Aldehyde eine in der Nähe von 1347 liegende CH -Deformationsfrequenz (1390 in $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ u. 1379 in $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$) auf. Die Ramanspektren der Formiate zeigen daher die Anwesenheit der $\text{H}\cdot\text{CO}$ -Gruppe in der Ameisensäure. (Current Sci. 4. 736—37. April 1936.)

E. MÜLLER.

Jagannath Gupta, Über die Deutung der Ramanspektren der Ameisensäure und der Metallformiate. Unters. der Ramanspektren der Ameisensäure (I) in ihrer wss. Lsg., des Na-, Ba-, Cd-Formiats in kristallisiertem Zustand u. in wss. Lsg., sowie des trichloressigsäuren Natriums in wss. Lsg. Die der $\text{C}-\text{H}$ -Schwingung in I entsprechende Linie bei 2963 cm^{-1} spaltet sich in den kristallisierten Salzen von I in zwei schwache Linien bei 2963 u. 2874 cm^{-1} auf, während in den wss. Lsgg. die Linie 2963 fehlt u. dafür in allen Lsgg. die Linie bei 2834 vorhanden ist. Die in I vorhandene Linie 1398 spaltet sich in den Salzlsgg. ebenfalls auf in die Linien bei 1353 u. 1375. Ferner ist in den Lsgg. nur eine sehr schwache Linie bei 1650 statt den in reiner I vorhandenen

intensiven Linien bei 1675 u. 1724 zu bemerken. Die Linien 673 u. 1675 von I sind in der wss. Lsg. nach 703 u. 1708 verschoben u. die Linie bei 1724 fehlt in der Lsg. vollständig. Auf Grund dieser Befunde u. einem Vergleich mit den Spektren der Trichloressigsäure u. ihres Natriumsalzes wird geschlossen, daß die Linie 1353 cm^{-1} der Metallformiatlsgg. nicht von einer Deformationsschwingung der CH-Bindung in der HCO-Gruppe herrührt, wie es VENKATESWARAN meint, sondern ihre Entstehung einer Schwingung des HANTZSCH'schen Modelles der Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{H}$ verdankt. Dagegen gibt die C—H-Schwingung Anlaß zum Auftreten der schwachen Linie bei 1375 cm^{-1} . Daher besitzt I wahrscheinlich in reinem Zustand neben der n. Form $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ noch Moleküle, in denen das H-Atom an beide O-Atome gebunden ist, dagegen in wss. Lsg. nur Moleküle der n., $\text{C}=\text{O}$ enthaltenden Form. In den wss. Salzlsgg. von I tritt möglicherweise noch eine prototrope Umwandlung ein. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 117—25. März 1936.) E. MÜLLER.

Jagannath Gupta, *Über die Polarisation der Ramanlinien von Ameisensäure, Formiat- und Trichloroacetationen*. Der Depolarisationsgrad der wichtigsten Ramanlinien von reiner Ameisensäure (I), Natriumformiat (II) u. -trichloroacetat (III) in wss. Lsg. wird bestimmt. Dabei ergibt sich, daß der Depolarisationsgrad der Linie 1398 cm^{-1} von I viel größer als der der Linie 1353 von II oder von 1330 (III) ist. Daher muß der Ursprung der Linien 1353 u. 1398 verschieden sein. Die Werte des Depolarisationsgrades der Linien 1353 von II u. 1330 von III stimmen miteinander recht gut $\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{H} \rightarrow \left[\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right]^-$ gen die früheren Befunde u. zeigen, daß die Linie um $\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{H} \rightarrow \left[\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right]^-$ Schwingung der ionisierten Carboxylgruppe $(-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix})^-$

I $\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{H} \rightarrow \left[\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right]^-$ verursacht wird. Die gefundenen Unterschiede in den Depolarisationsgraden der Linien 2735 u. 2834 von II werden so erklärt, daß in dem Formiation wahrscheinlich die C—H-Bindung eine Änderung in der Orientierung zur Molekülachse eingeht, entsprechend I. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 313—18. Juli 1936.) E. MÜLLER.

K. W. F. Kohrausch, *Ramanspektrum und Benzolsymmetrie*. Es wird der Nachweis geführt, daß die ursprünglich angenommene trigonale Symmetrie für den Bzl.-Kern nicht zutreffen kann; vielmehr kommt man bei krit. Betrachtung aller Faktoren (Änderung des Ramanspektrums bei Substitution, Zahl u. Polarisationsgrad der Ramanlinien) zur Feststellung einer hexagonalen Symmetrie (D_{6h}). Die in diesem Falle möglichen ebenen Schwingungsformen werden aufgezeigt u. am mechan. Modell von TRENKLER auch erhalten. Der Befund spricht also nicht für die KEKULE-Formel des Bzl. (trigonale Symmetrie!), sondern für eine der ausgeglichenen Formeln; tatsächlich liegt auch die nach der BOSSCHE-MANNERACK'schen Theorie (C. 1935. II. 1153. 2193) berechnete Valenzfederkraft bei $f = 6,86 \cdot 10^5$ Dyn/cm, das ist gerade das Mittel zwischen C—C-Einfachbindung u. C=C-Doppelbindung. Beobachtete u. nach diesen Voraussetzungen berechnete Werte u. Eigg. der Bzl.-Frequenzen stimmen sehr gut überein. (Naturwiss. 23. 624—25. 6/9. 1935. Graz-Leoben, Physik. Inst. d. Techn. Montanist. Hochsch.) DADIEU.

B. Sundara Rama Rao, *Studien über die Anisotropie des optischen Polarisationsfeldes in Flüssigkeiten*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 452.) Die Werte des Brechungsindex, der D. u. der Mol.-Refr. bei verschiedenen Temp. werden im Falle von W. aus Tabellenwerken abgedruckt, im Falle von Ameisensäure, Essigsäure u. Nitrobenzol teilweise erstmals bestimmt u. zusammengestellt. Aus den in etwas anderer Weise als l. c. errechneten Anisotropiekoeff. des opt. Polarisationsfeldes wird für einige Temp. die Depolarisation des Streulichtes berechnet u., soweit möglich, mit der Erfahrung verglichen. Bei Essigsäure steigt der Anisotropiekoeff. mit der Temp. an, bei Nitrobenzol wird hingegen das opt. Polarisationsfeld mit steigender Temp. immer isotroper. Dieses Ergebnis wird kurz unter dem Gesichtspunkt der Molekülassociation in Fl. der untersuchten Art diskutiert. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3. 369—76. April 1936. Waltair, Andhra Univ. Dept. of Physics.) MARTIN.

B. Sundara Rama Rao, *Studien über die Anisotropie des optischen Polarisationsfeldes in Flüssigkeiten*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Mol.-Refr. der beiden Isomeren n-Butylalkohol u. Äthyläther u. der drei Homologen Pentan, Hexan u. Heptan bei verschiedenen Temp. gemessen. Außer bei Butylalkohol wird ein Ansteigen mit der Temp. beobachtet, was als Anzeichen dafür betrachtet wird, daß das opt. Polari-

sationsfeld nicht vom LORENTZ-Typus ist, sondern eine gewisse Anisotropie aufweist. Diese wird durch zwei Anisotropiekoeff. gemessen, die nach vorst. ref. Methode berechnet worden. Das Verhältnis dieser Koeff. nähert sich dem Werte 1 mit steigender Temp. Im abweichenden Verh. des Butylalkohols erblickt Vf. das Verh. einer assoziierten Fl. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4. 64—71. Juli 1936. Waltair, Andhra-Univ. Dept. of Physics.) MARTIN.

B. Sundara Rama Rao, *Studien über die Anisotropie des optischen Polarisationsfeldes in Flüssigkeiten*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Arbeitsreihe. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4. 72—73. Juli 1936. Waltair, Andhra-Univ. Dept. of Physics.) MARTIN.

F. Gabler und P. Sokob, *Der Kerreffekt am Nitrotoluol*. (Vorl. Mitt.) Vff. haben an sorgfältig gereinigten Präparaten von o- u. m-Nitrotoluol die Temp.-Abhängigkeit der KERRschen Konstante B für die Wellenlänge 5461 Å bestimmt. Es werden 4-gliedrige Formeln für den Meßbereich 15—90° bzw. 18—50° angegeben. Bei 20° ist bei der o-Verb. $B = 2,17 \cdot 10^{-3}$, bei der m-Verb. $B = 2,09 \cdot 10^{-3}$ bis $2,02 \cdot 10^{-3}$. (Apparatur vgl. C. 1936. II. 776 u. 2122.) (Naturwiss. 24. 570. 4/9. 1936. Wien, Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) MARTIN.

K. L. Ramaswamy, *Dielektrische Koeffizienten von Gasen und Dämpfen*. (Vgl. WATSON u. RAMASWAMY, C. 1936. II. 3407.) Es werden die dielekt. Koeff. der Gase bzw. Dämpfe der folgenden Stoffe bei 2 oder 3 Temp. gemessen u. zur Berechnung der Dipolmomente (μ , in DEBYE-Einheiten) benutzt: CH_3F (1,83), CH_3Cl (1,92), CH_3Br (1,81), CH_3J (1,63), C_2H_5Cl (2,07), CH_2Cl_2 (1,53), $CHCl_3$ (1,0), CCl_4 (0), CH_3OH (1,69), Aceton (2,95), Acetonitril (3,98), Dimethyläther (1,28), CH_3NH_2 (1,25), Cyclopropan (0), Äthylperoxyd (1,91), Benzol (0). Die ($e - 1$)-Werte werden auf 760 mm Druck u. 25° umgerechnet, einmal unter der Annahme idealen Verh. der Gase, dann (Extrapolation auf Druck = 0) unter Berücksichtigung der Kompressibilität, die für die untersuchten Gase bei gewöhnlicher Temp. durch Unters. der Variation des Brechungsindex mit dem Druck bestimmt wird. Die erhaltenen Werte werden mit vorhandenen Daten verglichen. Apparatur u. Meßmethode ist im wesentlichen früher beschrieben. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4. 108—33. Juli 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science. Dept. of General Chemistry and Physics.) MARTIN.

Bruno Piekara, *Über ein anomales Verhalten der Dielektrizitätskonstante höherer organischer Säuren in der Nähe des Erstarrungspunktes*. Mit Hilfe einer Resonanzmethode ist der Gang der DE. beim Erstarrungsvorgang an folgenden Fettsäuren verfolgt worden: Essig-, Chloroessig-, Capryl-, Palmitin-, Stearin- u. Öleinsäure. Während die drei erstgenannten Säuren n. Verlauf, d. h. plötzlichen Abfall der DE. im Erstarrungspunkt zeigen, ist bei Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure während der Erstarrung ein mehr oder weniger plötzlicher Anstieg der DE. mit anschließendem Abfall auf den für den festen Aggregatzustand charakterist. Wert beobachtet worden, u. zwar unabhängig von der verwendeten Frequenz ($\lambda = 200, 500$ u. 3000 m). Ähnliche Unters., die an Hexan-Palmitinsäuremischungen ausgeführt worden sind, geben einen Hinweis auf eine Erklärungsmöglichkeit der beobachteten Erscheinung auf der Grundlage einer zwischen der fl. u. festen Phase angenommenen vorübergehenden „Gelphase“. (Physik. Z. S7. 624—27. 1/9. 1936. Rydzyna, Sulkowski-Gymnasium. Phys. Lab.) MARTIN.

Ralph J. B. Marsden und L. E. Sutton, *Der Mesomerieeffekt der Dimethylamino-gruppe in Dimethylanilin und die Natur der Wechselwirkung mit Halogengruppen*. (Vgl. C. 1931. II. 2702.) Nach einer erstmals von SUTTON (l. c.) zur Anwendung gebrachten quantitativen Methode, welche auf einem Vergleich der durch vektorielle Addition der Einzelmomente erhaltenen Gesamtmomente mit den experimentell bestimmten Momenten beruht, werden die durch die Dimethylamino-gruppe im Benzolring u. in einer Reihe von Parasubstituenten induzierten elektr. Dipolmomente ermittelt. Das im Benzolring des Dimethylanilins induzierte Moment, der „Mesomerieeffekt“ der $N(CH_3)_2$ -Gruppe auf den Benzolring, errechnet sich so zu 1,55 (DEBYE-Einheiten). Für Parasubstituenten werden folgende Wechselwirkungsmomente gefunden (wenn das in der CH_3 -Gruppe Null gesetzt wird): Cl 0,32, Br 0,44, J 0,69, NO, 1,86. Es wird gezeigt, daß die $N(CH_3)_2$ -Gruppe den Mesomerieeffekt der Halogene verkleinert, den von Jod sogar fast ganz unterdrückt. Natur u. Bedeutung des Mesomerieeffektes werden diskutiert. — An Lsgg. in Bzl. bei 25° werden die Dipolmomente μ (Mc) polarisation u. Mol.-Refr. auf unendliche Verdünnung extrapoliert für folgende Substanzen gemessen: *p*-Methyl-, *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Jod-, *p*-Nitro-, *p*-Aminodimethylanilin u. Dimethylanilin ($\mu = 1,28, 3,29, 3,57, 3,24, 6,57, 1,42$ u. 1,55). Meßvorrichtung siehe l. c.

(J. chem. Soc. London 1936. 599—606. Mai. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Laboratory.)

MARTIN.

S. A. McNeight und C. P. Smyth, *Das Nichtrotieren von Molekülen in einer Anzahl fester Stoffe.* (Vgl. C. 1933. II. 186.) Es werden die DEE. ϵ u. die spezif. Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Frequenz u. der Temp. T_{abs} von einigen besonders gereinigten organ. Verbb. im festen Zustand gemessen. Aus dem Nichtauftreten von Sprüngen in den erhaltenen ϵ/T_{abs} -Kurven wird auf die Abwesenheit von Rotation der Moleküle in den Krystallgittern geschlossen. Im Gegensatz zum Methylalkohol (u. W.) zeigt das in Gestalt, Größe u. F. sehr ähnliche Methylamin keine Rotation. Dasselbe wird für Äthyläther, Aceton, Benzophenon u. Bernsteinsäure gefunden, obgleich Benzophenon polymorph ist, u. Aceton u. Bernsteinsäure Sprünge in den Kurven für die Abhängigkeit der spezif. Wärmen von der Temp. aufweisen. Aus den niedrigen DEE. von CH_2Cl , CH_2Br , CH_3J , CH_2Cl_2 u. CHCl_3 im festen Zustand wird geschlossen, daß auch diese Moleküle nicht um irgendeine zu ihrer Symmetrieachse senkrechte Achse rotieren können. Wegen Einzelheiten u. Messungsergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1718—22. Sept. 1936. New Jersey, Princeton Univ., The FRICK Chemical Lab.)

THILO.

Hoang Thi Nga, *Allgemeine Eigenschaften der Elektroden aus organischen photosensiblen Substanzen.* Ziel der Arbeit ist, die Vorgänge zu klären, die sich an einer Metall-elektrode abspielen, die mit einer organ. photosensiblen Verb. (Farbstoff) bedeckt ist. Die Herst. dieser Elektroden aus Cu, Pt oder Ag ist ausführlich beschrieben. Folgende Farbstoffe werden untersucht: *Pikrinsäure, Martiusgelb, Naphtholgelb, Auramin, Pyronin, Triphenylmethanfarbstoffe, Alizarin, Chinizarin, Methylenblau, Nilblau, Safranin u. Phenosafranin.* Als Farbstoffträger dient eine über die Elektrode gezogene Kollodiumhaut. Es wird der Einfluß verschiedener Elektrolytzusätze, wie KJ, K_2SO_4 , CuSO_4 , KCl, HCO_2Na , KClO_3 , NaBO_3 , KClO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. Na_2SO_3 auf das Photopotential untersucht. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Es wird weiter der Einfluß der Temp., der Lichtintensität, der Polarisation, des Widerstandes u. des W. untersucht. Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß, ganz allgemein genommen, die photosensiblen Eigg. der Farbstoffe den photosensiblen Eigg. anorgan. Chloride, Oxyde u. Sulfide entsprechen. (J. Chim. physique 32. 564—84. 25/10. 1935. Paris, Lab. de Chimie physique appliquée de l'École pratique des Hautes-Études.)

Hoang Thi Nga, *Die Beziehung zwischen dem Photopotential und den chemischen Eigenschaften der organischen photosensiblen Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht, ob das Farbstoffmolekül als Ganzes oder eine Atomgruppe die lichtelekt. Wrkg. ausübt. Es werden die an den Farbstoffen durchgeführten Messungen auf Anilin, Dimethylanilin, p-Phenylendiamin, Benzolsulfonsäure, Phenol, Brenzcatechin, Naphthalin, α -Naphthylamin, Diphenylmethan u. a. übertragen. Es ergibt sich, daß nur die Aminogruppen enthaltenden Verbb. photosensibel sind. Weiter wird festgestellt, daß auch N-haltige Verbb., wie Phenylpropionsäureamid, Dibenzylhydroxylamin u. Benzophenonoxim u. -semicarbazon photosensibel sind. Einige Farbstoffe wie Malachitgrün, die ebenfalls eine Aminogruppe enthalten, zeigen erst im Gemisch mit ihrer Leukoverb. Photosensibilität. Es wird angenommen, daß die Erscheinung des Photopotentials auf einer Verschiebung der Oxydo-Red.-Gleichgewichte beruht. (J. Chim. physique 32. 725—40. 25/12. 1935.)

GAEDE.

A. Winkel und G. Proske, *Über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1936. II. 3080.) Die in der ersten Veröffentlichung mitgeteilten polarograph. Messungen des Red.-Potentials von einfachen aliph. u. arom. Aldehyden u. Ketonen u. einigen ihrer Halogenderiv., von ferner von gesätt. Monocarbonsäuren wurden auf folgende Verb. ausgedehnt: 1. Dicarboxylverb.: *Glyoxal, Acetylaceton, Acetylaceton, Benzil, p-Chinon, Chinchidon, Brenztraubensäure.* 2. Gesätt. Dicarbonsäuren: *Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure.* 3. Oxy-carboxylverb.: *Oxyaceton, Acetoin, Glycerinaldehyd, Benzoin.* 4. Halogenderiv. des Benzaldehyds: *o-, m-, p-Chlorbenzaldehyd, m-, p-Brombenzaldehyd.* 5. Phenolaldehyde: *o-, m-, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Piperonal.* Aus den Unters. geht hervor, daß die Reduzierbarkeit einer CO-Gruppe, die in der Größe des Red.-Potentials zum Ausdruck kommt, durch Substituenten verschiedener Art u. in verschiedener Stellung beeinflusst wird. Die Größe der Potentialverschiebung durch die einzelnen Gruppen ist von dem Absolutwert des Red.-Potentials abhängig u. kann deshalb nicht quantitativ angegeben werden. Aber die relative Wirksamkeit der einzelnen Gruppen kommt in folgender Aufstellung zum

Ausdruck, in der diese nach der Stärke der Beeinflussung des Red.-Potentials einer Co-Gruppe geordnet sind:

Auflockernde Gruppen Verschiebung des Red.-Potentials zu positiven Werten		Stabilisierende Gruppen Verschiebung des Red.-Potentials zu negativen Werten
—CH ₃ J	—C ₆ H ₄ Cl(o)	—CH ₃
—CH ₃ Br	—C ₆ H ₄ Cl(m)	
—CH ₃ Cl	—C ₆ H ₄ Cl(p)	—NH ₂
—C ₁₀ H ₇	—C ₆ H ₄ Br(m)	
—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₄ Br(p)	—OH
—CO·CH ₃	—CH ₂ OH	
—COOH	—CH ₂ ·CO·CH ₃	

Doppelter Eintritt eines Substituenten in das zu reduzierende Molekül bewirkt zwar eine stärkere Verschiebung, aber nicht um den doppelten Betrag der durch Monosubstitution erfolgenden. Für den Red.-Verlauf ist außer dem Red.-Potential die Stufenhöhe wichtig. Sie beträgt etwa $2,5 \cdot 10^{-6}$ Amp. für den Verbrauch eines H-Atoms. Zum Schluß der Arbeit wird festgestellt, daß eine weitgehende Parallelität zwischen dem Red.-Potential, dem Absorptionsspektrum u. dem RAMAN-Spektrum einer Verb. besteht, u. daß die polarograph. Methode die konstitutive Beeinflussung der CO-Gruppe durch Substituenten am unmittelbarsten u. klarsten erfaßt. Für die Stützung einer Konst.-Formel zieht man aber zweckmäßig außer den genannten drei Methoden alle sonst noch verfügbaren, wie den KERR-Effekt u. die Mol.-Refr. heran. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1917—29. 5/8. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

WOECKEL.

Chester M. White, *Eine Untersuchung der Wärmekapazität wässriger Lösungen von Harnstoff und Mannit*. Vf. bestimmt die Wärmekapazität von wss. Lsgg. von Harnstoff u. von Mannit bei 25°, u. Konz. von 0,01—1,0-mol. mittels des adiab. arbeitenden Zwillingscalorimeters (vgl. C. 1936. II. 4196) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\%$. — Die scheinbaren molaren Wärmekapazitäten stehen zur Wurzel aus der Molarität in linearer Abhängigkeit, der Anstieg der Kurve mit der Konz. ist gering. Vf. leitet empir. Gleichungen für die scheinbare u. die partiellen molaren Wärmekapazitäten des Gel. u. die relative partielle molare Wärmekapazität des Lösungsm. ab, u. vergleicht seine Ergebnisse mit den Angaben anderer Autoren. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1620—23. Sept. 1936. Rochester, N. Y., Univ. Chem. Lab.)

WEIBKE.

W. A. Felsing und B. A. Phillips, *Die Partialdrucke wässriger Methylaminlösungen*. Vff. bestimmen die Partialdrucke von wss. Lsgg. der 3 Methylamine nach der Luftstromsättigungsmethode von BERKELEY u. HARTLEY (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 177 [1906]. 156). Die Partialdrucke werden bei 25° zu 7,60 mm für Mono-, 11,64 mm für Di- u. 67,64 mm für Trimethylamin gefunden. Die Werte der freiwerdenden Energie ($-\Delta F$) bei der Rk. Amin (760 mm) \rightarrow Amin (1 mol.) + ($-\Delta F$) werden zu 2727, 2502 u. 1434 cal/Mol für Mono-, Di- u. Trimethylamin gefunden. Der Dampfdruck von fl. Trimethylamin wurde zwischen -20 u. $+45^\circ$ bestimmt. Die Gleichung lautet: $\log p$ (mm) = $-1410,5/T + 8,57435 - 0,0021158 T$. Die D.D. in denselben Temp.-Grenzen errechnen sich nach $0,87406 - 4,433 \times 10^{-4} T - 1,29236 \times 10^{-6} T^2$ (in g/ccm). Die Verdampfungswärme wird zu 5706 cal/Mol bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1973—75. 9/10. 1936. Austin, U. S. A., Texas Univ.) MECKBACH.

Gunnar Sjöström, *Die Thermochemie der chlorsubstituierten Chinone und Hydrochinone*. Vorl. Mitteilung. Vf. bestimmt die Verbrennungswärmen der folgenden Verb. neu: Chlorchinon u. -hydrochinon, 2,6-, 2,5- u. 2,3-Dichlorchinon u. -hydrochinon, Tri- u. Tetrachlorchinon u. -hydrochinon. Die Bestst. werden nach der Methode von SMITH u. SCHJÄNBERG (C. 1933. II. 1159 u. früher) ausgeführt. Einzelwerte vgl. Tabellen des Originals. Die aus den Bldg.-Wärmen errechnete Wärmetönung der Rkk. $\text{Chinone}_{\text{fest}} + 2 \text{H}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{Hydrochinone}_{\text{fest}}$ stimmen gut mit den von CONANT u. FIESER (J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 2194) aus elektrometr. Bestst. errechneten Werten überein. (Svensk kem. Tidskr. 48. 121—24. Mai 1936. Lund, Univ.) WILLST.

R. M. Reed und H. V. Tartar, *Eine Untersuchung der Salze der höheren Alkylsulfonsäuren*. (Vgl. C. 1935. I. 3274.) Vff. setzen ihre Unters. über Alkylsulfonsäuren als typ. Koll.-Elektrolyte fort. Es werden Löslichkeit, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung u. elektr. Leitfähigkeit von wss. Lsgg. von Na, Ca u. Mg-Salzen der

n-Octyl-, n-Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- u. n-Octadecylsulfonsäuren untersucht. Die Löslichkeitsbest. wurden bei 25 u. 60° vorgenommen. Abweichend von den Literaturangaben wurde gefunden, daß die Ca- u. Mg-Salze nur sehr wenig in W. l. sind. Die Oberflächenspannungsmessungen lassen die bereits bekannten Unregelmäßigkeiten erkennen; es wird auf die Änderung der Oberflächenspannung bei Alterung der Lsgg. nachdrücklich hingewiesen, die Messungen der Vff. erstrecken sich stets auf etwa 3 Wochen. Die Oberflächenspannungsmessungen werden auch in verschieden konz. Lsgg. vorgenommen (0,001—1,0-molar), sie lassen ein regelmäßiges Absinken der Oberflächenspannung mit steigender Konz. erkennen. Grenzflächenspannungen wurden zwischen Bzl. u. den wss. Lsgg. der Na-Sulfonate gemessen, auch hier ist eine Abhängigkeit der Messung von der Zeit deutlich zu erkennen. Die elektr. Leitfähigkeiten der Na-Alkylsulfonatlgg. in Abhängigkeit von der Normalität der Lsg. laufen den Leitfähigkeiten der entsprechenden K-Seifen parallel. (J. Amer. chem. Soc. 58. 322—32. 6/2. 1936. Seattle, Washington, Univ., Chem. Dep.) JUZA.

E. Roger Washburn und G. W. Berry, *Die Dimensionen der Natriumpalmitatmoleküle nach einer Untersuchung der Oberflächenspannung von verdünnten wässrigen Lösungen*. Vff. messen mit der Capillaranstiegsmethode die Oberflächenspannung von wss. Natriumpalmitatlgg. in Abhängigkeit von der Konz. des gel. Palmitats u. berechnen aus den Messungen die Dimensionen des Palmitat-Mol. zu $23 \cdot 10^{-8} \times 6,2 \cdot 10^{-8} \times 3,7 \cdot 10^{-8}$ cm. Ferner wurden die gleichen Werte mit der LANGMUIRSchen Filmmethode für eine monomol. Schicht von Palmitinsäure auf W. bestimmt; sie stimmen befriedigend mit den obigen Werten überein. Auch der Vergleich mit Literaturwerten für Na-Oleat ist zufriedenstellend, wenn berücksichtigt wird, daß das Oleat-Mol. an der Doppelbindung gebunden ist. (J. Amer. chem. Soc. 57. 975—77. 1935. Lincoln, Nebraska, Univ., Chem. Lab.) JUZA.

D₂. Präparative organische Chemie: Naturstoffe.

Marjan Bułajewski, *Die wichtigsten Eigenschaften der in Laboratorien verwendeten organischen Lösungsmittel*. (Vgl. C. 1936. II. 454.) Über Prüfung, Verwendung u. pharmakolog. Wrkg. von Bzn. u. Chlf. (Wiadomości farm. 63. 465. 505—06. 30/8. 1936.) SCHÖNFELD.

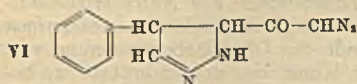
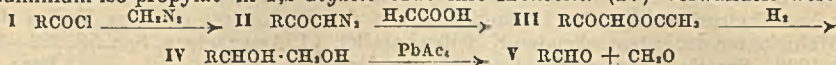
R. Sornet, *Die Metallalkoholate in der organischen Chemie*. (Vgl. C. 1936. II. 292.) Abhandlung über Rkk., die mit Hilfe von Metallalkoholaten durchgeführt werden. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 14. 120—24. Mai 1936.) ELLMER.

Pierre Brun, *Über die Bildung von Metallalkoholaten*. Setzt man zu Ä., der sich in einer Zelle mit einer Pt- u. einer Alkalimetallelektrode befindet, langsam A. oder Methanol, so tritt bei der Auflsg. des Metalls ein elektr. Strom auf, dessen Intensität von der Konz. des Alkohols abhängig ist. K wird lebhafter angegriffen als Na; Methanol wirkt auf ein gegebenes Metall stärker ein als A. Bei 1 Mol A. auf 1 l Ä. beträgt die Stromstärke ca. 50×10^{-8} Amp. Bei Mg, das schwieriger angegriffen wird, muß man ca. 5-fache A.-Konz. anwenden, um die gleiche Stromstärke zu erhalten. — Stellt man durch Elektrolyse einer verd. Alkoholatlsg. an Hg-Elektroden ein Amalgam her, so tritt nach Umschaltung auf eine frische Hg-Elektrode ein dem ursprünglichen Elektrolysenstrom entgegengesetzter, sehr schwacher u. sehr rasch abnehmender Entladungsstrom auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 315—16. 27/7. 1936.) OSTERTAG.

F. D. Chattaway, J. G. N. Drewitt und G. D. Parkes, *Kondensation von halogensubstituierten Aldehyden mit Nitroparaffinen*. (Vgl. C. 1936. I. 754.) Chloral u. Butyrylchloral kondensieren sich mit Nitroäthan ebenso wie mit Nitromethan, Chloral auch mit Phenylnitromethan, aber weniger leicht. Die Rk.-Prodd. sind inakt. Gemische der möglichen akt. Formen, welche nicht zerlegt werden konnten. — δ, δ, δ -Trichlor- β -nitro- γ -oxybutan, $C_4H_9O_2NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. 10 g Nitroäthan, 24 g Chloralhydrat u. 5 g Na_2SO_3 in 50 ccm W. gel., 0,5 g K_2CO_3 zugefügt, auf 40°, dann auf 70° erwärmt, schweres Prod. abgetrennt; Rest aus der wss. Schicht mit Chlf.; mit sehr verd. HCl u. W. gewaschen. $Kp_{0,05} 95^\circ$, $n = 1,5040$, farblos, etwas viscos. — Acetylderiv., $C_6H_9O_2NCl_3$. Mit 2 Moll. Acetanhydrid u. Spur H_2SO_4 (W.-Bad). $Kp_{0,05} 98^\circ$, $Kp_2 125^\circ$, $n = 1,4790$, ziemlich viscos. — δ, δ, ϵ -Trichlor- β -nitro- γ -oxyhexan, $C_6H_{10}O_2NCl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Aus 19 g Butyrylchloral u. 7,5 g Nitroäthan in je 50 ccm W. u. A. mit 5 g Na_2SO_3 u. 1 g K_2CO_3 bei 70°; nach Erkalten mit 200 ccm W. verd. usw. $Kp_{0,75} 138^\circ$, $n = 1,5060$, farblos, ziemlich viscos. Acetylderiv., $C_8H_{12}O_4NCl_3$, $Kp_{0,25} 140^\circ$, $n = 1,4890$, viscos. — γ, γ, γ -Trichlor- α -nitro- β -oxy- α -phenylpropan, $C_9H_9O_3NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$. 5 g Phenylnitro-

methan u. 15 g Chloralhydrat auf 70° erwärmt, 2 g K_2CO_3 -Pulver u. gesätt. Lsg. von 1 g K_2CO_3 zugefügt, 3 Min. auf 80° gehalten, in W. gegossen u. ausgeäthert, mit K_2CO_3 -Lsg. u. W. gewaschen usw.; Prod. erstarrte im Eisschrank. Aus Pae. sehr hellgelbe Prismenbüschel, F. 109°. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{10}O_4NCl_3$, aus A. Prismen, F. 98°. (J. chem. Soc. London 1936. 1294—95. Sept. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) LINDENBAUM.

Christoph Grundmann, *Ein neues Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in Aldehyde*. Das Verf. gestattet die Darst. empfindlicher Aldehyde. *Carbonsäurechloride* (I) werden mit Diazomethan in *Diazoketone* (II) übergeführt. Beim Erwärmen mit wasserfreien organ. Säuren gehen diese in die entsprechenden Ester von 1,2-Ketoalkoholen (III) über, die durch Red. mit Natriumamalgam, Aluminiumamalgam oder Aluminium-iso-propylat in 1,2-Glykole bzw. ihre Monoester (IV) verwandelt werden.



Mit Pb-Tetraacetat geben sie neben Formaldehyd den gewünschten *Aldehyd* (V). Neben bekannten Aldehyden (vgl. Verss.) wurden neu gewonnen: *Elaidylaldehyd*, Δ, β -*Hexenaldehyd* u. Δ, β -*Dihydromucondialdehyd*. Die α, β -ungesätt. Aldehyde

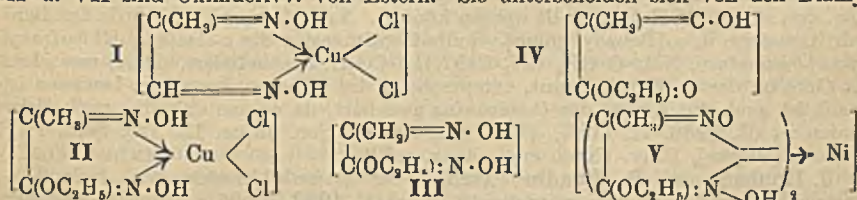
können nach dieser Methode nicht dargestellt werden, da die Ausgangsprod. Diazomethan an die Doppelbindung unter Bldg. von *Pyrazolidiazoketonen* anlagern, diese Verbb. verharzen bei Einw. von Säuren u. Alkalien. Jedoch konnte das 4-Phenyl-5-diazoacetylpyrazolin (VI) aus Zimtsäurechlorid krystallisiert erhalten werden.

Versuche. *Diazo-1-nonadecanon-2*, $C_{19}H_{38}ON_2$, aus *Stearinsäurechlorid* u. Diazomethan, hellgelbe Blättchen, F. 69°; mit Eg. entsteht daraus *Acetylnonadecanol-1-on-2*, $C_{21}H_{40}O_3$, in dünnen rechteckigen Blättchen, F. 72°, mit *Al-Isopropylat* in Isopropylalkohol reduziert: *Nonadecandiol-1,2*, $C_{19}H_{38}O_2$, aus Eg. Nadelchen, F. 85°; daraus durch Erwärmen in Bzl. mit Eg. u. Pb-Tetraacetat *Stearinaldehyd*, weiße Blättchen, F. 63°. — *Acetylnonadecen-10-ol-1-on-2*, $C_{21}H_{38}O_3$, aus *Ölsäurechlorid* mit Diazomethan u. nachfolgender Hochvakuumdest. des entstandenen öligen *Diazoketons*, Öl, Kp._{0,06} 173°, in Nadeln erstarrend, F. 21°; daraus durch Red. wie oben *Nonadecen-10-diol-1,2*, $C_{19}H_{38}O_2$, Kp._{0,005} 158—161°. Spaltung wie oben gibt *Oleylaldehyd*, Kp._{0,001} 108—110°, 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{21}H_{38}O_4N_4$, aus Bzn. hellgelbe Blättchen, F. 67—68°. — *Acetyldodecen-1-ol-12-on-11*, $C_{13}H_{24}O_3$ [aus *Undecensäurechlorid*, $CH_2 = CH(CH_2)_9COCl$ mit Diazomethan über das *Diazo-1-dodecen-11-on-2* (Öl, erstarrt, F. 16°)], aus verd. Eg. weiße verfilzte Nadeln, F. 52°. Durch Red. daraus *Dodecen-11-diol-1,2*, $C_{12}H_{24}O_2$, aus Bzn. weiße sechseckige Blättchen, F. 48°, Spaltung mit Pb-Tetraacetat: *Undecen-11-al-1*, Kp.₁₀ 101—103°, $C_{11}H_{20}O$; 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{17}H_{24}O_4N_4$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 91°; *Dimeres* des Aldehyds ($C_{11}H_{20}O$), aus Eg.-Methanol kleine Nadeln, F. 26°. — *Acetyldimethyl-2,6-nonen-2-ol-9-on-8* (aus *Citronellsäurechlorid* mit Diazomethan u. Behandlung des entstandenen Diazoketons mit Eg.), $C_{13}H_{22}O_3$, farbloses Öl, Kp.₁₀ 140—141°; Red. ergibt 2,6-Dimethylnonen-2-diol-8,9, Öl, Kp.₁₁ 156—160°; Spaltung mit Pb(ac)₂ liefert *d-Citronellal*, Kp.₁₂ 102 bis 105°, 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{16}H_{22}O_4N_4$, goldgelbe Blättchen, F. 76,5°. — Darst. von *Benzaldehyd* entsprechend über ω -*Diazoacetophenon*, *Acetylbenzoylcarbinol* u. *Phenylglykol* (F. 67°). — *1-Diazononadecen-10-on-2* aus *Elaidinsäurechlorid* u. Diazomethan, $C_{19}H_{34}ON_2$, aus Ä. hellgelbe Blättchen, F. 53°, daraus mit Eg. *Acetylnonadecen-10-ol-on-2*, $C_{21}H_{38}O_3$, aus Eg. weiße verfilzte Nadelchen, F. 62°; Red. wie oben ergibt *Nonadecen-10-diol-1,2*, $C_{19}H_{38}O_2$ aus Bzn. Prismen, F. 50°; Spaltung mit Pb(ac)₂ gibt *Elaidinaldehyd* aus CH_3OH -Pae. umkrystallisiert, F. 33°; *Semicarbazon*, $C_{19}H_{37}ON_3$, aus Methanol Blättchen, F. 92°; 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{24}H_{38}O_4N_4$, gelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 90°. — *Acetylhepten-4-ol-1-on-2*, durch Umsetzung des aus β -*Hexensäurechlorid* u. Diazomethan erhaltenen *Diazoketons* mit Eg. Kp.₁₂ 112—115° (*Semicarbazon*, $C_{16}H_{27}O_3N_3$, aus Eg., Tafelchen, F. 95°); daraus durch Red. mit Natriumamalgam *Hepten-4-diol-1,2*, Öl, Kp.₁₂ 122—124°; Spaltung mit Pb(ac)₂ liefert β -*Hexenaldehyd*, Kp. 148—150°; 2,4-Dinitrophenylhydraxon, $C_{12}H_{14}O_4N_4$, aus verd. Eg. orangefarbene Nadeln, F. 147°. — *1,8-Bisdiazooceten-4-dion-2,7*, $C_8H_8O_2N_4$, aus *Dihydromuconsäurechlorid* u. Diazomethan aus Bzl.-Bzn. gelbe Nadeln, F. 75°, mit Eg. daraus: *Diacetylocten-4-diol-1,8-dion-2,7*, $C_8H_{16}O_6$, aus Bzl.-Bzn. umkrystallisiert, F. 91° (*Diacetyldibrom-4,5-diol-1,8-dion-2,7*, $C_{12}H_{16}O_6Br_2$, aus CH_3OH Blättchen, F. 110°). Daraus durch Erwärmen mit Pyridin: *Diacetyloctadien-3,5-diol-1,8-dion-2,7*, aus Methanol

Nadeln, F. 133°. Red. mit Na-Amalgam (+ CO₂) ergibt *Tetraoxy-1,2,7,8-octen-4*, welches mit Pb(ac)₂ *Dihydromucondialdehyd* gibt. *Bis-p-nitrophenylhydraxon*, C₁₈H₁₈O₄N₆, braune Nadeln, F. 237°. *4-Phenyl-diazoacetylpyrazolin* (VI), C₁₁H₁₀ON₄, aus Bzl.-Bzn. Prismen, F. 80—81°. (Liebig's Ann. Chem. 524. 31—48. 24/8. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. für med. Forschung.) SIEDEL.

J. M. Hersh und R. E. Nelson, *Hydrolyse des 1,2-Dichlor-2-methylpropan's unter Bildung von Isobutyraldehyd*. Vf. haben reines *1,2-Dichlor-2-methylpropan* (I) aus tert.-Butylalkohol dargestellt. Dieser wurde mit HCl in tert.-Butylchlorid umgewandelt u. letzteres bei niedriger Temp. chloriert. I zeigt Kp.₇₀ 38,6—39,2°, Kp.₁₅₀ 59—60°, Kp.₇₆₀ 106,5° (korr.), D.²⁰ 1,093, n_D²⁰ = 1,4370, milde, süßlich riechend. Die Hydrolyse des I, bei welcher erhebliche Mengen von *Isobutyraldehyd* gebildet werden, wurde in der fl. u. in der dampfförmigen Phase untersucht. Das letztere Verf. gab bei 350°, mit einem Verhältnis von W.:I = 20:1 u. in Ggw. von aktiviertem Al₂O₃ als Katalysator die besten Resultate. Ausbeuten 33—35% auf das verwendete oder 90—100% auf das in der Rk. verbrauchte I. Die Apparatur wird ausführlich beschrieben (Skizze im Original). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1631—33. 10/9. 1936. Lafayette [Ind.], Purdue Univ.) LB.

E. Sharratt und W. Wardlaw, *Methylalkylglyoxime als Ringgruppen*. Wenn man wasserfreies CuCl₂ in alkoh. Lsg. mit Monomethylglyoxim reagieren läßt, erhält man zunächst Krystalle von I, u. im Laufe von einigen Tagen scheiden sich aus der Mutterlauge noch grüne, A.-haltige Krystalle aus. Die Unters. hat ergeben, daß diese selbst bei 100° u. im Vakuumexsiccator den A. nicht abgeben, daß vielmehr ein neues Glyoxim III entstanden ist u. die Verb. II gebildet hat. Wenn man die grünen Krystalle II in A. löst, die Lsg. mit wss. Na₂S versetzt u. das entstehende CuS entfernt, kann man III aus dem Filtrat isolieren. Es kristallisiert aus Chlf. in seidigen Nadeln aus, ist l. in Bzn., Aceton u. Alkoholen, wl. in W. Mit Ni-Salzen bildet das Oxim die orangegelb gefärbte, bei 197° schm. Verb. V. Wenn man II mit H₂S versetzt u. dessen Überschuß u. das CaS entfernt, liefert das Filtrat mit Nickelacetat keinen Nd. Beim Einengen erhält man vielmehr NH₂OH·HCl u. das Äthyl-α-oximinopropionat IV. Aus I entsteht auf diese Weise nach der Zers. mit H₂S das ursprüngliche Methylglyoxim. II entsteht nur bei Ggw. von Luft aus CuCl₂, Methylglyoxim u. A. u. I kann bei Ggw. von Luft unter der Einw. von A. in II umgewandelt werden. Andere Verb. vom Typus I, wie z. B. die mit Dimethyl-, Methyläthyl- oder Benzylmethylglyoxim ergeben mit A. keine entsprechende Rk. Wenn man bei der Behandlung von CuCl₂ statt in A. in Methylalkohol arbeitet, entsteht das dem II analoge VI HO·N:C(CH₃):C(OCH₃):N·OH, CuCl₂ (ohne daß sich vorher I ausscheidet). Bei seiner Zers. mit Na₂S erhält man das Oxim VII HO·N:C(CH₃):C(OCH₃):NOH u. mit H₂S entsteht neben NH₂OH·HCl das IV entsprechende Methyl-α-oximinopropionat. Die Verb. III u. VII sind Oximderiv. von Estern. Sie unterscheiden sich von den Dialkyl-



glyoximen betrifft ihrer Ni-Derivv. Die F.: II 165°, VI 176°, III 142°, VII 148°, IV 95°. Es wird auch die Leitfähigkeit von II untersucht. Bei 25° ist bei einer Lsg. in Aceton (3,620 g/Liter) $\kappa = 3,471 \cdot 10^{-8}$ reziproke Ohm, $\mu = 2,69$. (J. chem. Soc. London 1936. 563—67. Mai. Birmingham, Edgbaston, Univ.) WEINGAERTNER.

W. Kiessling, *Verbesserungen in der Darstellung der (Enol-) Brenztraubensäure-phosphorsäure*. (Vgl. C. 1935. I. 3412.) Vf. hat die Darst. dieser Säure verbessert. Der frühere Weg über das Ag-Ba-Salz wurde verlassen u. die Isolierung über das Ba-Salz vorgenommen. Ausbeute besser, Reinigung einfacher. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2331—32. 7/10. 1936. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. f. medicin. Forsch.) LB.

Zina Soubarew-Chatelain, *Über die Mannitdimolybdänsäure und über die Änderungen des p_H, die in den Molybdatlösungen durch Hinzufügen von Zucker veranlaßt werden*. (Vgl. C. 1935. II. 1326.) Vf. stellt fest, daß die Mannitdimolybdänsäure nur ein salzbildendes H besitzt u. schreibt ihr die Formel H[Mo₂O₇(H·C₆H₁₄O₆)] zu. Die Zers. durch Alkali (vgl. HONNELAÏRE, Ann. Chim. 3 [1925]. 54) u. andererseits das

Alkalischerwerden von Natriummolybdatlsgg. bei Zusatz von Mannit wird im Sinne der Gleichung $[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{HC}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)]\text{Na} + 3 \text{NaOH} \rightleftharpoons 2 \text{MoO}_4\text{Na}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ erklärt. Daß die Acidität saurer Molybdatlsgg. bei Zusatz von Mannit steigt, erklärt Vf. so, daß in den sauren Lsgg. vorliegende komplexe Molybdänsäuren bei der Entstellung der Mannitdimolybdänsäure aufgespalten werden. Die Erscheinungen bei Zusatz verschiedener Zucker werden auf analoge Weise gedeutet. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 201. 1390—92. 1935.)

WEINGAERTNER.

Takeo Ito, Über die Oberflächenaktivität und die Adsorbierbarkeit von Aminosäuren. VII. (VI. vgl. C. 1936. II. 64.) Vf. wiederholt einen Teil seiner früheren Adsorptionsverss. von Aminosäuren mit durch HF-HCl gereinigter Kohle. Die gereinigte Kohle ist wenig aktiver als die früher verwandte aschehaltige Kohle. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 136—38. Okt. 1936. [Nach dtshch. Ausz. ref.]) BREDERECK.

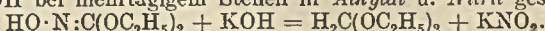
Tetuo Tomiyama, Chemische Untersuchungen an Aminosäuren. III. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten von Canavanin und Canalin. Vf. bestimmt neben den C. 1936. I. 2731 referierten Daten den isoelekt. Punkt für Canavanin zu 7,93, für Canalin zu 6,45. Er deutet die Ergebnisse so, daß Canalin ein Hydroxylaminderiv. darstellt, u. daß die O-Brücke des Canavanins eine wesentliche Rolle für die Herabsetzung der Basizität der Guanidgruppe spielt. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 123. Aug. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) BREDERECK.

Tetuo Tomiyama, Chemische Untersuchungen an Aminosäuren. IV. Über die Natur der Reaktion zwischen Aminosäuren und Formaldehyd. (III. vgl. vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 2731 (an 2. Stelle) referierten Arbeit des Vf. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 123. Aug. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) BRED.

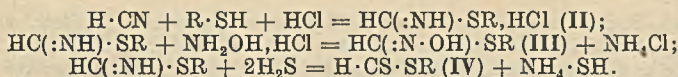
Tetuo Tomiyama, Chemische Untersuchungen an Aminosäuren. V. Die Löslichkeiten von l-Prolin und l-Oxyprolin in Wasser, die berechneten Lösungswärmen und das scheinbare Molvolumen des l-Oxyprolins. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt die Löslichkeiten von l-Prolin u. l-Oxyprolin in W. bei verschiedenen Temp. nach einer eigens zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Methode, u. gibt eine Formel für ihre Berechnung an. Die Lösungswärmen werden zu 1340 u. 1506 cal bestimmt. Das scheinbare Molvol. des l-Oxyprolins wird zu $85,6 \pm 0,12$ bestimmt, während TRAUBE 85,2 angibt. Aus dieser Übereinstimmung heraus wird geschlossen, daß die Spannung u. Kontraktion des Pyrrolidinringes im l-Oxyprolin sehr gering ist, u. daß der Ring sich in seinem n. Zustande befindet. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 124. Aug. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) BREDERECK.

Matsunosuke Kitagawa, Untersuchungen über Canavanin. VII. Synthese des Canalins. (VI. vgl. C. 1936. II. 3685.) Vf. hat zunächst durch Synthese der α -[O-Hydroxylamino]-propionsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, festgestellt, daß [O-Hydroxylamino]-fettsäuren durch Kondensation von Benzhydroxamsäure mit Halogenfettsäureestern in Ggw. von alkoh. KOH dargestellt werden können. Nach diesem Verf. wurde aus Benzhydroxamsäure u. α -[Benzoylamino]- γ -jodbuttersäureester die α -Amino- γ -[O-hydroxylamino]-buttersäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, synthetisiert. Diese war ident. mit Canalin, dessen Konst. damit, entsprechend der früheren Annahme, bewiesen ist. Damit ist auch die Konst. des Canavanins gesichert, da es aus Canalin synthetisiert worden ist (C. 1936. II. 1183). (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 129. Sept. 1936. Fukuoka [Japan], Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

J. Houben und R. Zivadinovitch, Über Iminokohlensäureester, Iminothiol-, Oximinothiol- und Dithioameisensäureester. (Vgl. C. 1923. I. 506 u. früher.) Nachdem Vff. gelernt hatten, den [Chlorylimino]- u. den Iminokohlensäureäthylester (I) vor der bisher unvermeidlichen schnellen Zers. zu schützen, konnten sie die Eigg. des I näher untersuchen. Besonders interessierten die mit der Abspaltung von A. verlaufenden Zerss., weil man hoffen durfte, auf diesem Wege zu dem noch unbekanntem wahren Cyansäureäthylester zu gelangen. Vff. haben 4 verschiedene Spaltungsrrkk. aufgefunden: 1. Wasserfrei, ohne Zusatz u. in zugeschmolzener Flasche im Laufe einiger Monate Zerfall in A. u. Isocyanursäuretriäthylester (F. 98—99°); 2. ebenso in Ggw. von gekörntem CaCl_2 Zerfall in A. u. Cyanursäuretriäthylester (Kp. 274—275°, F. 29°); 3. durch verd. wss. Alkali oder längeres Erwärmen mit W. Zerfall in A. u. Urethan; 4. mit festem Alkali Zerfall in Alkalialkoholat u. isocyanat. — Der Oximinokohlensäureester wird durch festes KOH bei mehrstädigem Stehen in Äthylal u. Nitrit gespalten:



Es gelang aber nicht, aus Äthylal u. HNO_2 zum Oximinoester zu gelangen. — Ferner gelang es Vff., folgende Rkk. zu verwirklichen:



Versuche. [*Chlorylimino*]-kohlen säure äthylester. Darst. verbessert durch Verwendung folgender Mengen: 80 g KCN, 98 g NaOH, 170 g A. u. 600 ccm W. Ausbeute 100—110 g = 53,6—59%. In wasserfreier PAc.-Lsg. unbegrenzt haltbar. — I muß über frisch geglühtem CaO in zugeschmolzener Flasche aufbewahrt werden. — [*Diäthoxymethylen*]-glycin äthylester, C₉H₁₇O₂N = (C₂H₅O)₂C:N·CH₂·CO₂C₂H₅. Lsg. von 4,6 g Glykokolläthylesterhydrochlorid in wenig W. mit äth. Lsg. von 3,9 g I 1/2 Stde. geschüttelt, getrocknete Ä.-Lsg. im Vakuum verdampft. Kp.₁₁ 108—109,5°, schwach bas. riechend. — *p*-Methylcarbanilacetal, C₁₂H₁₇O₂N = CH₃·C₆H₄·N:C(OC₂H₅)₂. 14,3 g *p*-Toluidinhydrochlorid u. 11,7 I in absol. A. 1/2 Stde. geschüttelt, NH₄Cl abgesaugt, im Vakuum verdampft. Kp.₁₂ 135—136°. Mit *o*-Toluidinhydrochlorid gelang die Rk. nicht. — *Imino*thiolameisensäure- oder *Thioformiminobenzylesterhydrochlorid* (nach II), C₈H₁₀NCIS. 17 g Benzylmercaptan u. 3,7 g HCN in 100 ccm trockenem PAc. gel., unter Eiskühlung u. Feuchtigkeitsschutz mit HCl gesätt., weiße Blättchen schnell abgesaugt, mit eiskaltem PAc. gewaschen, aus absol. H·CO₂H + Ä. umgefällt. Zers. ca. 180°, stark riechend. — *Oximin*thiolameisen- oder *Thioformhydroximsäureäthylester* (nach III), C₂H₇ONS. 6,2 g Äthylmercaptan, 2,7 g HCN u. 100 ccm PAc. wie vorst. mit HCl gesätt., nach Stehen über Nacht im Eisschrank PAc. vom Öl abgossen, dieses in eisgekühlte u. mit Ä. überschichtete K₂CO₃-Lsg. eingetragen, durchgeschüttelt, wss. Schicht noch 2-mal ausgeäthert, äth. Lsgg. mit wss. Lsg. von 6,7 g NH₂OH-Hydrochlorid ca. 1 Stde. geschüttelt usw. Aus Lg. Krystalle, F. 110—111°. — *Oximin*thiolameisen- oder *Thioformhydroximsäure-n-butylester*, C₈H₁₁ONS. Analog mit *n*-Butylmercaptan. Aus k. A. + W. (wiederholt) Krystalle, F. 90—91°, viel zersetzlicher als voriger. — *Oximin*thiolameisen- oder *Thioformhydroximsäurebenzylester*, C₈H₉ONS. Aus obigem II mit K₂CO₃, dann NH₂OH, HCl wie vorst. Aus Lg. Krystalle, F. 116 bis 117°. — *Thiolameisensäurebenzylester*, C₈H₉OS = H·CO·S·CH₂·C₆H₅. Obiges II mit W. 3/4 Stdn. geschüttelt, ausgeäthert, Ä.-Rückstand fraktioniert, wobei zuerst Benzylmercaptan überging. Kp.₂₆ 109—111°, farblose, ekeleregend riechende Fl. — *Hydrocarbithiosäure-* oder *Dithioameisensäurebenzylester* (nach IV), C₈H₈S₂. Obiges II in gekühlte, mit Ä. überschichtete K₂CO₃-Lsg. eingetragen u. durchgeschüttelt, äth. Schicht unter Kühlung mit H₂S gesätt., mit W. gewaschen usw. Kp.₁₃ 161—162°, tief orangerote, schwer bewegliche, unangenehm riechende Fl. — *Acetimin*thiobenzylätherhydrochlorid, C₉H₁₂NCIS = CH₃·C(:NH)·S·CH₂·C₆H₅, HCl. 8,2 g Acetonitril, 24,8 g Benzylmercaptan u. wenig absol. Ä. unter Feuchtigkeitsschutz mit HCl gesätt., mehr Ä. zugesetzt, Krystalle im Vakuum getrocknet. Aus Eg. oder A. + Ä. weißes Pulver, F. 153—155°. — *Acetimin*thioglykolsäureäthylesterhydrochlorid, C₆H₁₂O₂NCIS = CH₃·C(:NH)·S·CH₂·CO₂C₂H₅, HCl. Aus Acetonitril u. Thioglykolsäureester wie vorst. Aus Aceton Krystalle, aus Eg. oder Chlf. + Ä. Pulver, F. 100—102°. — *Acetimin*thioglykolsäurehydrochlorid, C₄H₈O₂NCIS. Ebenso mit Thioglykolsäure. Krystalle, aus Eg. oder A. + Ä. umfällbar. F. 110—112° (Zers.). — *Acetimin*thioglykolsäure, C₄H₇O₂NS. Aus vorigem mit konz. KOH (1 Äquivalent) unter Eiskühlung. Aus Eg. + Ä., F. 97—99°, swl. in W., sonst unl. außer in Eg. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2352—60. 7/10. 1936. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst.)

LINDENBAUM.

Ralph A. Jacobson, *Mononatriumharnstoff und seine Reaktionen*. Vf. erhielt *Mononatriumharnstoff*, CH₃ON₂Na (I), durch langsames Zufügen von äquivalenten Mengen metall. Na zu einer Lsg. von Harnstoff in fl. NH₃, Filtration des Nd. oder Verdampfen des NH₃. Weißes Pulver, das sich bei ca. 150—160° zers. Unl. in aliphat., aromat. u. chlorierten KW-stoffen, Äthern u. anderen inerten Lösungsm. L. in W., Alkoholen u. anderen, eine OH-Gruppe enthaltenden Verbb., wobei Rk. eintritt. Ziemlich hygroskop., in verschlossenem Gefäß unbegrenzt haltbar. Konnte mit Alkylhaloiden, wie Butyljodid, Butylchlorid u. Dodecylbromid nicht zur Rk. gebracht werden. Setzt sich nur mit akt. Halogen um. Mit Benzylchlorid in fl. NH₃ entsteht *Benzylharnstoff*, C₈H₁₁ON₂, F. 147—148°. Mit Säurechloriden oder Estern erfolgt Bldg. der entsprechenden *Acylharnstoffe*. In letzterem Falle war meist die Ggw. eines Ketons oder Alkohols erforderlich. *Oleylharnstoff*, C₁₉H₃₅O₂N₂, durch Zusatz von sd. Isobutylalkohol zu einem Gemisch von I u. Oleylchlorid, Zugabe von W. u. Abkühlung der Isobutylalkoholschicht, Krystalle, F. 155—160° oder aus I u. Methyloleat, F. 160°. *Stearylharnstoff*, F. 175°. *Benzoylharnstoff*, aus I u. Benzoylchlorid, F. 212° oder durch Zusatz von I u. Aceton zu Methylbenzoat, F. 213—214°. *Acetylharnstoff*, aus

Äthylacetat, F. 213°. — I reagiert mit Alkylmalonsäureestern in Ggw. von Aceton unter Bldg. von *Alkylbarbitursäuren*. *Butylverb.*, $C_8H_{12}O_3N_2$, F. 208°. *Äthylverb.*, F. 185—186°. *Isopropylverb.*, $C_7H_{10}O_3N_2$, F. 212°. Die nichtsubstituierte *Barbitursäure* wurde als *Dihydrat* $C_4H_4O_3N_2 \cdot 2H_2O$ erhalten. — Ester höherer, zweibas. Säuren setzen sich mit I zu unl. Prodd. um, die wahrscheinlich *Diureide* sind. Aus Äthylglutarat entsteht eine weiße *Verb.* $C_7H_{12}O_4N_4$ vom F. 247—248°, aus Äthylpimelat eine ähnliche *Verb.* vom F. 240—245° neben einer *Verb.* $C_8H_{11}O_4N_2$, wahrscheinlich das *Monoureid der Pimelinsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$. Aus Essigsäure Krystalle, F. 205—206°. — Mit vegetabil. Ölen erhält man in Ggw. von Aceton hochschm., gemischte Acylharnstoffe. *Prod.* aus *Cocosnußöl*, aus Essigsäure oder Dioxan Krystalle, F. 173°. N-Geh. 9,95%. *Prod.* aus *Leinöl*, F. 154—158°. JZ. 128. N-Geh. 7,71%. *Prod.* aus *chines. Holzöl*, F. 155—162°. JZ. 108,8. N-Geh. 8,13%. — Verss. zur Darst. von *Dinatriumharnstoff*, $CH_3ON_2Na_2$, führten bei Einw. von überschüssigem Na auf eine sehr verd. Lsg. von Harnstoff in NH_3 zu einem Gemisch dieser *Verb.* mit I. Sehr hygroskop. weißes Pulver, das mit Benzoylchlorid *Dibenzoylharnstoff*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$, liefert. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1984—86. 9/10. 1936. Wilmington, Delaware, E. I. DU PONT DE NEMOURS.)

BOCK.

G. van Kleef, *Einige Derivate von 2,4-Dimethyl- und 2,4,5-Trimethylanilin*.

I. Darst. u. Nitrierung von Derivv. des 2,4-Dimethylanilins (oder asymm. m-Xylidin). *2,4-Dimethylacetanilid*, Darst. nach WEGSCHEIDER u. Mitarbeiter (Mh. Chem. 39 [1919]. 377); F. 130°. — *6-Nitroderiv.*, durch Nitrierung des vorst. mittels HNO_3 (D. 1,42) bei 0°; F. 172°. — *5,6-Dinitroderiv.*, aus dem Ausgangsprod. durch Nitrierung mit absol. (konz.) HNO_3 bei —15°. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 220°. — *2,4-Dimethylphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Darst. durch Kondensation des freien Amins mit überschüssigem $Cl \cdot COOCH_3$ unter Eiswasser. Nach einigen Tagen (Stehen bei gewöhnlicher Temp.) scheid sich die *Verb.* aus der unteren Fl.-Schicht ab. Aus verd. Methylalkohol Krystalle, F. 79°. — Wie beim obigen Mononitroderiv. wurde auch hier verfahren zur Darst. des entsprechenden *6-Nitroderiv.*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Aus verd. CH_3OH Nadeln, F. 134°. Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 bei 100° ergab *6-Nitro-2,4-dimethylanilin*, F. 68°. — Entsprechend dem obigen Dinitroderiv., bzw. aus vorst. *Verb.* wurde erhalten das *5,6-Dinitroderiv.*, $C_{10}H_{11}O_2N_2$. Aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 218°. Hydrolyse mittels H_2SO_4 versagt. Da die *Verb.* aber auch aus II dargestellt werden kann, müssen die NO_2 -Gruppen in 5 u. 6 stehen. — *2,4-Dimethylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$. Darst. entsprechend. Aus verd. A. farblose Nadeln, F. 59°. — *6-Nitroderiv.*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Aus verd. A. federförmige Krystalle, F. 134°. Strukturbeweis durch H_2SO_4 -Hydrolyse. — *5,6-Dinitroderiv. (I)*, $C_{11}H_{13}O_2N_2$. Aus verd. A. kurze Nadeln, F. 150°. Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei 125—130° ergab *5,6-Dinitro-2,4-dimethylanilin*, F. 120°. — α -*(2,4-Dimethylphenyl)-\beta*-methylharnstoff, $C_9H_{11}ON_2$. Darst. aus asymm. m-Xylidin u. Methylisocyanat in benzol. Lsg. Aus verd. A. flaumige Nadeln, F. 170°. — *6-Nitroderiv.*, $C_{10}H_{13}O_2N_2$. Nach wiederholter Krystallisation aus A., F. 230°. Strukturbeweis. — Nitriert man die vorst. bzw. vorvorst. *Verb.* mit absol. HNO_3 , so entsteht der un stabile α -*(5,6-Dinitro-2,4-dimethylphenyl)-\beta*-nitromethylharnstoff (II), $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N \cdot NO_2 \cdot CH_2$, der die Nitramirrk. von LIEBERMANN u. von FRANCHIMONT u. BAMBERGER gibt. Beim Kochen mit absol. A. entsteht I, was seine Konst. sicherstellt. Eine zuverlässige Analyse konnte auf Grund der leichten Zersetzlichkeit nicht erhalten werden. — α -*(2,4-Dimethylphenyl)-\beta*-äthylharnstoff, $C_{11}H_{15}ON_2$. Darst. wie oben. Aus verd. A. in der Form von Baumwolle, F. 188°. — *6-Nitroderiv.*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Aus A., F. 220°. — α -*(5,6-Dinitro-2,4-dimethylphenyl)-\beta*-nitromethylharnstoff, Darst. u. Verh. (Unstabilität!) wie oben. Analoger Konst.-Beweis. — *2,4-Dimethylphenylcarbaminsäuremethylester* (oder *2,4-Dimethylacetanilid*), $C_{11}H_{15}O_2N$. Darst. aus äquimolekularen Mengen von asymm. m-Xylidin u. Dimethylkohlal durch 14-std. Erhitzen am Rückfluß. Beim Ein gießen der Rk.-Fl. in k. W. scheidet sich bei heftigem Röhren ein gelblicher Körper ab, der (nach Abtrennung von unverändertem m-Xylidin) durch Kochen mit Lg. in die gesuchte *Verb.* u. *N,N*-*Bis*-*(2,4-dimethylphenyl)-oxamid* (vgl. unten) zerlegt wurde; F. 77°. — *6-Nitroderiv. (Methyl-6-nitro-2,4-dimethylacetanilid)*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$; F. 145°. Die Stellung der Nitrogruppe konnte nicht bewiesen werden, da sich die Substanz bei Hydrolyse zers. — *5,6-Dinitroderiv. (Methyl-5,6-dinitro-2,4-dimethylacetanilid)*, $C_{11}H_{13}O_2N_2$. Aus den beiden vorst. *Verb.* mittels absol. HNO_3 . Aus A. grobe Krystalle, F. 169°. Die Stellung der Nitrogruppen konnte nicht bewiesen werden, da sich die *Verb.* nicht hydrolysieren ließ. — *N,N*-*Bis*-*(2,4-dimethylphenyl)-oxamid*, Darst. auch MAUTNER

u. SUIDA (Mh. Chem. 9 [1888]. 746). Aus Bzl., F. 214^o. — Die entsprechende *Bis-6-nitroverb.*, C₁₈H₁₅O₆N₄, wurde dargestellt aus vorst. Verb. u. einer Mischung von konz. HNO₃ + HNO₂ (D. 1,40) bei Raumtemp.; Lsg. trat jedoch nicht ein. Aus Amylalkohol gelbe amorphe Substanz, F. 220^o; infolge Unhydrolysierbarkeit konnte auch ihre Konst. nicht sichergestellt werden. — Die *Bis-5,6-dinitroverb.*, C₁₈H₁₀O₁₀N₆, wurde aus vorst. Verb. durch energ. Nitrierung in der Kälte erhalten. Aus Nitrobenzol wurde ein amorpher graugelber Körper isoliert, der erst nach längerem Erhitzen bei 150^o fl. wurde. Auch hier konnte der Strukturbeweis nicht geführt werden. — II. Darst. u. Nitrierung von Deriv. des 2,4,5-Trimethylanilins (oder Pseudocumidin). *2,4,5-Trimethylacetanilid*, Darst. aus Pseudocumidin u. Essigsäureanhydrid (+ Tropfen konz. H₂SO₄). Aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 165^o. — *6-Nitroderiv.*, Darst. wie unter I. beschrieben. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 198^o. — *3,6-Dinitroderiv.*; für die Darst. gilt ebenfalls vorst. Hinweis. Nadeln, F. 288^o. — *2,4,5-Trimethylphenylcarbaminsäuremethylester*, C₁₁H₁₅O₂N. Darst. aus Pseudocumidin u. Cl·COOCH₃ (vgl. oben). Aus verd. CH₃OH grobe Nadeln, F. 115^o. — *6-Nitroderiv.*, C₁₁H₁₄O₄N₂. Aus Leuchtpetroleum gelbliche Nadeln, F. 155^o. Hydrolyse mit konz. H₂SO₄ bei 120 bis 125^o ergab 6-Nitro-2,4,5-trimethylanilin, F. 49^o. — *3,6-Dinitroderiv.*, C₁₁H₁₃O₆N₃. Darst. aus den beiden vorst. Verb. (neben beträchtlicher Menge harziger Substanz). Wiederholte Krystallisation aus verd. CH₃OH ergab gelbliche Nadeln, F. 211^o. — *2,4,5-Trimethylphenylcarbaminsäureäthylester*, C₁₂H₁₇O₂N. Darst. entsprechend. Aus verd. A. seidige Nadeln, F. 105^o. — *6-Nitroderiv.*, C₁₂H₁₆O₄N₂. Aus verd. A. Nadeln (ohne F.; der Ref.). Konst.-Beweis durch H₂SO₄-Hydrolyse. — *3,6-Dinitroderiv.*, C₁₂H₁₅O₆N₃. Aus verd. A., F. 221^o. — α -(*2,4,5-Trimethylphenyl*)- β -methylharnstoff, C₁₁H₁₆ON₂. Darst. aus Pseudocumidin u. Methylisocyanat in benzol. Lsg. (vgl. oben). Aus A., F. 212^o. — *6-Nitroderiv.*, C₁₁H₁₅O₃N₃. F. 268^o. — α -(*3,6-Dinitro-2,4,5-trimethylphenyl*)- β -*nitromethylharnstoff*, (NO₂)₂·C₆(CH₃)₃·NH·CO·N·NO₂·CH₃. Völlig analog II. Beim Kochen mit absol. CH₃OH bzw. A. entstehen die oben beschriebenen Methyl- bzw. Äthyl-(3,6-dinitro-2,4,5-trimethylphenyl)-carbamate. — α -(*2,4,5-Trimethylphenyl*)- β -äthylharnstoff, C₁₂H₁₈ON₂. Darst. wie oben. Aus verd. A. seidige Nadeln, F. 213^o. — *6-Nitroderiv.*, C₁₂H₁₇O₃N₃. Aus A. große Krystalle, F. 246^o. Konst.-Beweis. — α -(*3,6-Dinitro-2,4,5-trimethylphenyl*)- β , β -nitroäthylharnstoff, Darst. u. Verh. wie oben (unstabil!). Analoger Konst.-Beweis. — *2,4,5-Trimethylphenyloxamidsäuremethylester* (oder *Methyl-2,4,5-trimethyloxanilat*), C₁₂H₁₅O₃N. Darst. aus Dimethyloxalat u. Pseudocumidin entsprechend oben (5-std. Erhitzen). Mittels Aceton wird aus dem Rk.-Prod. N,N'-Bis-(2,4,5-trimethylphenyl)-oxamid (vgl. unten) abgetrennt. Aus Leuchtpetroleum (Kp. 80—100^o) lange Nadeln, F. 75^o. — *6-Nitroderiv.* (*Methyl-6-nitro-2,4,5-trimethyloxanilat*), C₁₂H₁₄O₅N₂. Aus Aceton, F. 206^o. Bei Hydrolyse mittels konz. HCl (nicht H₂SO₄) entstand 6-Nitro-2,4,5-trimethylanilin. — *3,6-Dinitroderiv.* (*Methyl-3,6-dinitro-2,4,5-trimethyloxanilat*), C₁₂H₁₃O₇N₃. Aus verd. CH₃OH wie Baumwolle aussehende Nadeln, F. 192^o. — *2,4,5-Trimethylphenyloxamidsäureäthylester* (oder *Äthyl-2,4,5-trimethyloxanilat*), C₁₂H₁₇O₃N. Darst. analog (2 $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen). Trennung von dem Bis-Prod. durch A. Aus verd. A. Nadeln, F. 78^o. — *6-Nitroderiv.* (*Äthyl-6-nitro-2,4,5-trimethyloxanilat*), C₁₃H₁₆O₅N₂. Aus Aceton filzige Nadeln, F. 162^o. Hydrolyse mittels kochender konz. HCl liefert 6-Nitro-2,4,5-trimethylanilin. — *3,6-Dinitroderiv.* (*Äthyl-3,6-dinitro-2,4,5-trimethyloxanilat*), C₁₃H₁₅O₇N₃. Aus wenig A. Nadeln, F. 171^o. — N,N'-Bis-(2,4,5-trimethylphenyl)-oxamid, Darst. nach MAUTHNER u. SUIDA, l. c., F. 237^o. — N,N'-Bis-(6-Nitro-2,4,5-trimethylphenyl)-oxamid, C₂₀H₂₂O₆N₄. Darst. aus vorst. Verb. mittels starker HNO₃. Aus Eg. Nadeln, F. 317^o (MAQUENNE-Block). — *Bis-3,6-dinitroverb.*, C₂₀H₂₀O₁₀N₆, aus Aceton Nadeln, von denen das Lösungsm. erst durch längeres Erhitzen auf 110^o entfernt werden konnte. Sie schm. bei 340^o (MAQUENNE-Block).

Schließlich wurden dargestellt: *5-(2',4'-Dimethylphenyl)-semioxamazid* [oder (*2,4-Dimethyloxanil*)-hydrazid], NH₂·NH·CO·CO·NH·C₆H₃(CH₃)₂ (III) u. *5-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-semioxamazid* [oder (*2,4,5-Trimethyloxanil*)-hydrazid], NH₂·NH·CO·CO·NH·C₆H₂(CH₃)₃ (IV), die als Reagenzien zur Identifizierung von Aldehyden benutzt wurden. Darst. v. on III: aus alkoh. Lsg. von Methyl-(2,4-dimethylphenyl)-oxamat (bzw. Methyl-2,4-dimethyloxanilat) (vgl. oben) u. Hydrazinhydrat in geringem Überschuß; lange Nadeln, F. 165^o. Zwecks Darst. des Aldehydagens besuechtet man 420 mg III mit wenigen Tropfen A. u. löst sie in 100 ccm W. bei 100^o. Der Aldehyd, in wenigen ccm A. gel., wird hinzugefügt; es bildet sich (evtl. erst nach einigen Stdn. Kochen) das *Semioxamazon* (oder *Oxanilhydraton*) nach: RCHO + H₂N·NH·CO·CO·

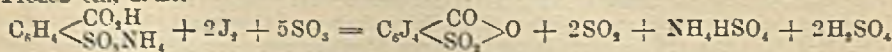
$\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Es wurden von folgenden Aldehyden die 5-(2',4'-Dimethylphenyl)-semioxamazone erhalten: *Formaldehyd*-, Schuppen (aus A. amorph), F. 196°. — *Acetaldehyd*-, aus CCl_4 Nadeln, F. 205°. — *Propionaldehyd*-, aus verd. A. Nadeln, F. 186°. — *n-Butyraldehyd*-, aus verd. A. amorphes Prod., F. 168°. — *n-Valeraldehyd*-, aus verd. A. lange silbrige Nadeln, F. 173°. — *2-Oxybenzaldehyd*-, aus viel A. haarähnliche Nadeln, F. 248°. — *4-Oxybenzaldehyd*-, aus A. dünne Nadeln, F. 265°. — *4-Methoxybenzaldehyd*-, dgl., F. 220°. — *3-Methoxy-4-oxybenzaldehyd*-, aus A. lango dünne Nadeln, F. 240°. — *3,4-Methylendioxybenzaldehyd*-, F. 261°. — *4-Isopropylbenzaldehyd*-, aus A. (gelbwerdende) Nadeln, F. 209°. — *4-Methylbenzaldehyd*-, aus A., F. 212°. — *2-Nitrobenzaldehyd*-, aus sd. A. gelbes Prod., F. 275°. — *3-Nitrobenzaldehyd*-, aus A. Nadeln, F. 211°. — *4-Nitrobenzaldehyd*-, aus sd. A. gelbe Substanz, F. 271°. — *Furfurol*-, aus A. Nadeln, F. 206°. — *5-Methylfurfurol*-, aus wenig A. Nadeln, F. 182°. — *5-Oxymethylfurfurol*-, aus verd. A. durchscheinende quadrat. Krystalle, F. 200°. — Darst. von IV: analog III. Aus A. Nadeln, F. 212°. 5-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-semioxamazone wurden mit folgenden Aldehyden erhalten: *Formaldehyd*- (unter dem katalyt. Einfluß von wenig konz. H_2SO_4), gelatinöses Prod., das durch Extraktion mit sd. W. gereinigt werden muß (F. \pm 219°). — *Acetaldehyd*-, aus verd. A. flaumige Nadeln, F. 238°. — *Propionaldehyd*-, aus verd. A., F. 214°. — *n-Butyraldehyd*-, aus verd. A. Nadeln, F. 198°. — *n-Valeraldehyd*-, aus verd. A. schöne Nadeln, F. 194°. — *Benzaldehyd*-, aus A. Nadeln, F. 224°. — *2-Oxybenzaldehyd*-, Reinigung der Krystalle mittels sd. A., F. 252°. — *4-Oxybenzaldehyd*-, aus A. gelbliche durchscheinende schwere Krystalle, F. 267°. — *4-Methoxybenzaldehyd*-, aus viel A. Nadeln, F. 245°. — *3-Methoxy-4-oxybenzaldehyd*-, aus A. Nadeln, F. 241°. — *3,4-Methylendioxybenzaldehyd*-, aus A. Nadeln, F. 226°. — *4-Methylbenzaldehyd*-, aus viel A. Nadeln, F. 245°. — *4-Isopropylbenzaldehyd*-, aus A. (gelbwerdende) Krystalle, F. 205°. — *2-Nitrobenzaldehyd*-, Reinigung durch kochenden A., F. 271°. — *3-Nitrobenzaldehyd*-, aus viel A. Nadeln, F. 239°. — *4-Nitrobenzaldehyd*-, gelbes Prod., F. 277°. — *Furfurol*-, aus A. cremefarbene Nadeln, F. 228° (unter Zers.). — *5-Methylfurfurol*-, aus A. gelbe Blättchenkrystalle, F. 180° (Zers.). — *5-Oxymethylfurfurol*-, aus verd. Aceton amorphe gelbe filzige Substanz, F. 174°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 765—85. 15/10. 1936. Leiden, Univ.)

PANGRITZ.

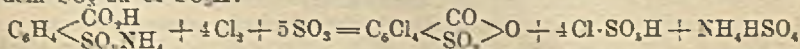
G. I. Gerschsson und H. Berenstein, *Die Desäthylierung des Diäthylanilins*. Diäthylanilin wird durch Sieden mit Anilinsalzen in ein Gemisch von Anilin, Monoäthylanilin u. Diäthylanilin umgewandelt. Auf diesem Wege ist es möglich, verschiedene Gemische darzustellen, wobei der Geh. an primären, sekundären u. tertiären Basen von dem Mengenverhältnis zwischen Anilin u. Diäthylanilin u. von der Art der salzbildenden Säure abhängt (HCl , H_2SO_4 , arom. Sulfosäuren). Die besten Erfolge werden bei der Anwendung von 2,4-Toluoldisulfonsäure erreicht, da in diesem Falle bei der Desäthylierung des Diäthylanilins zu Monoäthylanilin Gemische mit nicht über 1% Anilin mit guter Ausbeute an Monoäthylanilin entstehen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 496—501. 1936.)

V. FÜNER.

Daniel Twiss und Larkin Hundley Farinholzt, *Halogenierung von o-Sulfobenzoesäureanhydrid*. Vff. haben halogenierte o-Sulfobenzoesäureanhydride durch Halogenierung der o-Sulfobenzoesäure (I) oder ihres Anhydrids in rauchender H_2SO_4 mit oder ohne Zusatz von etwas J als Katalysator dargestellt (vgl. A. P. 1760328; C. 1930. II. 802). Ein noch bequemes Ausgangsmaterial ist das saure NH_4 -Salz der I, welches durch Hydrolyse des Saccharins mit verd. HCl leicht erhalten werden kann. Dargestellt wurden Di-, Tri- u. Tetraiod-, Mono-, Di-, Tri- u. Tetrabrom-, Di- u. Tetrachlor-I-anhydrid. Der Rk.-Mechanismus ist noch ungeklärt; wahrscheinlich bildet I mit H_2SO_4 oder SO_3 einen labilen Komplex. Bei der Bromierung u. Jodierung werden das gebildete HBr u. HJ durch das SO_3 oxydiert, u. das regenerierte Halogen tritt wieder in den Prozeß ein, z. B.:



Bei der Chlorierung wird das gebildete HCl nicht oxydiert, sondern es verbindet sich mit dem SO_3 zu $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$:



Um die Stellungen der Halogenatome zu bestimmen, wurden die SO_3 -Gruppen durch Hydrolyse mittels starker H_2SO_4 eliminiert u. die resultierenden halogenierten

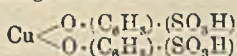
Benzoensäuren identifiziert. Auf die jodierten Säuren konnte dieses Verf. allerdings nicht angewendet werden, weil dieselben völlig zers. wurden; Vff. nehmen an, daß das J dieselben Stellen einnimmt wie Cl u. Br. Es hat sich ergeben, daß nacheinander 3-Mono-, 3,6-Di- u. 3,5,6-Trihalogenderiv. der I gebildet werden; die Konst. der Tetrahalogenderiv. ist ohne weiteres gegeben. — Wird eine 10⁰/_{ig}. wss. Lsg. des neutralen Na-Salzes der Tetrajod-I dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt langsam Zers. ein unter Bldg. von J, NaJ, dem sauren Na-Salz der Tetrajod-I u. dem Na-Salz der 3,5,6-Trijod-I. — Das neutrale NH₄-Salz der Tetrajod-I wird durch H₂S zu den NH₄-Salzen der 3,5,6-Trijod-I u. einer Dijod-I reduziert, welche mit der 3,6-Dijod-I nicht ident. ist.

Versuche. 3,4,5,6-Tetrajod-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇O₄J₄S. 160 g I in 1000 g 60⁰/_{ig}. Oleum bei 60—70° (Ölbad) gel., 400 g J eingerührt, langsam auf 110 bis 120° u. hierbei 24 Stdn., dann noch 1 Stde. auf 170—175° erhitzt, nach Erkalten mit 600 ccm Eg. verd., Nd. auf Glaswolle abgesaugt u. mit Eg. gewaschen. 400 g. Gelb, Zers. ca. 300°. [Statt I kann auch ihr Anhydrid oder saures NH₄-Salz verwendet werden.] Wird durch sd. W. langsam zur Säure (ll. in W.) hydrolysiert. Gibt mit den berechneten Mengen NaOH das hellgelbe saure u. dunkelgelbe neutrale Na-Salz; ersteres entsteht auch aus letzterem mit HCl. Aus diesen Salzen erhält man reines Anhydrid durch 1-std. Erhitzen mit konz. H₂SO₄ auf 150—165°, Gießen auf Eis, Waschen mit W., Eg. u. Acetanhydrid-Eg. (1:1). Es ist meist unl., swl. in Acetanhydrid. — 3,4,5,6-Tetrabrom-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇O₄Br₄S. Ebenso mit 100 ccm Br; dieses bei 80—100° sehr langsam (2—3 Tage) unter die Oberfläche eingeführt, dann auf 160—170° erhitzt; Prod. mit Eg.-Acetanhydrid (3:1) gewaschen u. auch daraus umgel. Viel weniger stabil als voriges; geht schon an der Luft unter starker Erwärmung in die in W. äußerst l. Säure über u. wird aus dieser durch Acetanhydrid zurückgebildet. — 3,5,6-Tribrom-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇HO₃Br₃S. Nebenprod. des vorigen, schwerer l. in Eg.-Acetanhydrid, durch fraktionierte Krystallisation abtrennbar. Farblose Krystalle, F. 224°. — 3,4,5,6-Tetrachlor-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇O₄Cl₄S. Lsg. von 51 g I in 300 g 60⁰/_{ig}. Oleum mit 2 g J versetzt, bei 70—90° mit Cl gesätt., auf 150 bis 160° erhitzt. Aus der eisgekühlten Lsg. Krystalle; mit Eg.-Acetanhydrid gewaschen u. daraus umgel. F. 158—159°, noch empfindlicher gegen W. als die Tetrabromverb. — 3,5,6-Trijod-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇HO₃J₃S. Aus 92 g I-Anhydrid in 500 g Oleum mit 191 g J wie oben. Trennung von etwas Tetrajodverb. durch Lösen in sd. Eg. + wenig W. zur Säure, Fällen durch überschüssiges Acetanhydrid u. Umlösen aus Eg.-Acetanhydrid. Gelbe Krystalle, F. 287—288°. — 3,6-Dijod-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇H₂O₄J₂S. 109,5 g saures NH₄-Salz der I in Gemisch von 400 g 60⁰/_{ig}. Oleum u. 200 g 95⁰/_{ig}. H₂SO₄ gel., bei ca. 80° während 3 Tagen 127 g J eingetragen, bei 105 bis 110° 48 Stdn. gerührt, auf 180° erhitzt (teilweise Entfernung von SO₂) u. auf Eis gegossen. H₂SO₄ mit Baryt genau ausgefällt, Filtrat mit NH₄OH-Uberschuß verdampft, Rückstand in Bzl. mit SOCl₂-Überschuß 4 Stdn. gekocht, NH₄Cl mit Bzl. ausgekocht, Filtrate verdampft. Aus Bzl. oder Eg.-Acetanhydrid gelbliche Krystalle, F. 243—245°. Man kann auch das NH₄-Salz mit konz. H₂SO₄ auf 150° erhitzen, auf Eis gießen, Nd. aus Eg. + Acetanhydrid umfällen. — 3,6-Dibrom-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇H₂O₄Br₂S. 109,5 g saures NH₄-Salz der I in 600 g 60⁰/_{ig}. Oleum gel., bei 50—60° in 50 Stdn. 80 g Br eingetragen, 1 Stde. auf 170—180° erhitzt, weiter wie vorst. Aus Bzl.-wenig SOCl₂ Krystalle, F. 167—168°. Die freie Säure wird nicht durch Acetanhydrid, wohl aber durch SOCl₂ anhydriert. — 3,6-Dichlor-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇H₂O₄Cl₂S. 109,5 g saures NH₄-Salz der I in 400 g 60⁰/_{ig}. Oleum gel., bei 60—65° langsam Cl bis zur Gewichtszunahme von 70 g, darauf HCl-Gas eingeleit, gebildete Cl·SO₂H abdest. Beim Erkalten Krystalle, aus Eg.-Acetanhydrid oder Toluol + Lg., F. 121 bis 122°. Hydrolysiert sich schon an der Luft. — 3-Brom-2-sulfobenzoensäureanhydrid, C₇H₃O₄BrS. Analog der Dibromverb. mit 40 g Br. Aus Bzl.-wenig SOCl₂ Nadeln, F. 175—176°, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

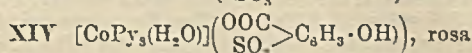
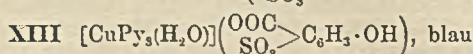
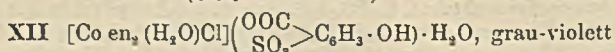
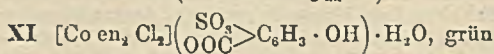
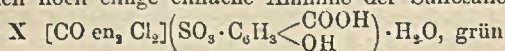
Zur Konst.-Best. wurden vorst. Anhydride mit etwas W. erhitzt, gleiches Vol. konz. H₂SO₄ zugefügt, W. abdest., bis der Kp. des Gemisches 200—210° betrug, einige Stdn. unter Rückfluß gekocht u. wieder dest., wobei die halogenierte Benzoesäure mit übergang. Aus der Tribromverb.: 2,3,5-Tribrombenzoensäure, F. 185—187°; Methyl-ester, F. 77°. Aus der Dibromverb.: 2,5-Dibrombenzoensäure, F. 151—152°. Aus der Monobromverb.: 3-Brombenzoensäure, F. 155°. Aus der Dichlorverb.: 2,5-Dichlorbenzoensäure, F. 151—152°, u. wenig p-Dichlorbenzol, F. 53°. — 22,4 g Tetrajod-I-anhydrid mit 50 ccm W. gekocht, 50 ccm konz. NH₄OH zugefügt, mit H₂S gesätt. u. 24 Stdn. stehen gelassen. Weißer Nd. (11,5 g) war das neutrale NH₄-Salz der 3,5,6-Trijod-2-

sulfobenzoesäure, $C_7H_6O_5N_2J_3S$, u. lieferte mit konz. H_2SO_4 bei 160° 3,5,6-Trijod-I-anhydrid. Filtrat verdampft, mit W. aufgenommen (Rückstand von S), wieder verdampft, NH_4J mit A. herausgel. Rückstand (5,7 g) war das *neutrale NH_4 -Salz einer Dijod-2-sulfobenzoesäure*, $C_7H_{10}O_5N_2J_2S$, u. lieferte nicht mit konz. H_2SO_4 bei 150° , wohl aber mit sd. $SOCl_2$ ein *Dijod-2-sulfobenzoesäureanhydrid*, $C_7H_2O_4J_2S$, aus Acetanhydrid, F. 221—223°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1561—65. 10/9. 1936. Baltimore [Md.] u. Lexington [Virg.], Lab. von HYNSON, WESTCOTT & DUNNING, Inc., u. Washington. u. Lee-Univ.) LINDENBAUM.

G. Spacu und C. Gh. Macarovic, *Über die Existenz von komplexen Sulfosalicylaten*. Vff. stellen I $Na_4[Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 7 H_2O$, Sulfosal = Sulfosalicylsäure, als kristallines, hellgrünes Pulver dar, indem sie eine Lsg. von Natriumsulfosalicylat mit $CuSO_4$ behandeln. Die wss. Lsg. ändert ihre Farbe bei Zusatz von Essigsäure infolge Zers. der Säure. Das Cu kann aus der Lsg. von I nicht mit Na_2CO_3 oder Benzidin ausgefällt werden u. die Lsgg. werden bei Zusatz von NH_3 nicht blau. Es wird darum



angenommen, daß die Säure der nebenstehenden Formel entsprechend gebaut ist. Durch doppelte Umsetzung mit entsprechenden Salzen werden die folgenden Verb. dargestellt: II $[Co en_2 Cl_2]_4 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 6 H_2O$, hellgrün, III $[Co(NH_3)_5Cl]_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 4 H_2O$, rosa-violett, IV $[Co(NH_3)_5SCN]_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 4 H_2O$, ziegelrot, V $[Co(NH_3)_5NO_2]_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 2 H_2O$, grünlich-gelb, VI $[CdPy_4]_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 4 H_2O$, hellgrün, VII $[Cd(H_2O)_6]_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2]$, grün, VIII $Ba_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 7 H_2O$, hellgrün, XIX $Pb_2 [Cu \text{ Sulfosal}_2] \cdot 3 H_2O$, hellgrün. — VI entsteht bei Ggw. von Pyridin, VIII, gleichgültig, ob Pyridin zugegen ist oder nicht. XIX wird durch Pyridin zers. Die Cuprisulfosalicylate haben ähnliche Eigg. wie die Cuprisalicylate. — Verss., den Kobaltosalicylaten entsprechende Kobaltosulfosalicylate darzustellen, schlugen fehl. — Vff. stellen noch einige einfache Ammine der Sulfosalicylate dar:

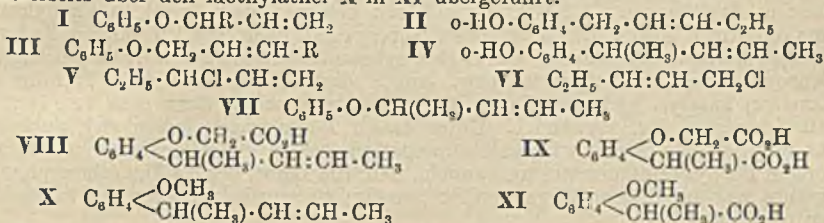


X entsteht, wenn man zu einer konz. Lsg. von Sulfosalicylsäure eine konz. Lsg. von trans $[Co en_2 Cl_2]$ im Überschuß gibt. Arbeitet man dagegen bei Ggw. von Natriumacetat oder unter Anwendung von Natriumsulfosalicylat, so erhält man XI u. mit verdünnteren Lsgg. XII. Von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ bzw. $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ ausgehend, werden bei Anwesenheit von Pyridin XIII u. XIV dargestellt. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj 8. 364 bis 375. 1936. [Orig.: frz.]) WEINGAERTNER.

S. L. Chien und H. P. Chung, *Der Einfluß der Substituenten auf die keimtötende Wirkung der Phenole*. I. *Alkylderivate von 2,4-Dibromphenol*. Zur Prüfung der bakteriziden Eigg. haben Vff. analog der von KLARMANN u. Mitarbeiter (vgl. C. 1934. I. 1189 u. früher) zur Darst. von Alkylderivv. des p-Bromphenols angewandten Methode 4 Alkylderivv. des 2,4-Dibromphenols (I) hergestellt. I bzw. 6-Methyl-2,4-dibromphenol, aus CCl_4 Nadeln, F. 56—57°, wurden in ca. 90%ig. Ausbeute durch Bromierung von Phenol bzw. o-Kresol in CS_2 bei Temp. unter 5° gewonnen. — 2,4-Dibromphenylbutyrat, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, durch langsames Zugeben von n-Butyrylchlorid zu I, wobei die Temp. wenig über den F. von I gehalten wird. Nach $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen u. Stehen über Nacht wird überschüssiges Chlorid durch w. W. zerstört u. mit A. extrahiert. Kp.₂₀ 178 bis 181° . Entsprechendes Acetat, Nadeln, F. 36° (vgl. POPE u. WOOD, C. 1913. I. 101). Propionat, Fl., Kp.₁₅ 145—146°. Valerat, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$, Fl., Kp.₁ 153—154°. — 2-Oxy-3,5-dibrombutyrophenon, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von 59 g Butyrat u. 26 g $AlCl_3$ auf 160° . Zers. der Mischung mit verd. HCl u. W. u. Abkühlung. Bei geringerer Umsetzung ist das Rk.-Prod. nicht ölig, sondern fest u. braun gefärbt. Aus 95%ig. A. Nadeln, F. 71—72°. Entsprechendes Acetophenon, $C_8H_6O_2Br_2$, aus 95%ig. A. schwach gelbe Nadeln, F. 109—110°. Propiophenon, $C_9H_8O_2Br_2$, aus 95%ig. A. Nadeln, F. 116,5°. Valerophenon, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$, aus 95%ig. A. schwach gelbe Nadeln.

F. 74,5°. — 6-(*n*-Butyl)-2,4-dibromphenol, C₁₀H₁₂OBr₂, durch 8-std. Erhitzen einer Mischung von 34,2 g Butylphenol, 100 ccm verd. HCl u. 50 g amalgamiertem Zn (vgl. CLEMMENSEN, C. 1914. I. 1266), wobei nach je 2 Stdn. 40 ccm konz. HCl zugegeben wurden. Schwach gelbe Fl., Kp.₂ 139—142°. Entsprechende 6-Äthylverb., C₈H₈OBr₂, schwach gelbe Fl., Kp._{3,5} 121—122°. 6-*n*-Propylverb., C₉H₁₀OBr₂, schwach gelbe Fl., Kp._{4,5} 130—131°. 6-*n*-Amylverb., C₁₁H₁₄OBr₂, schwach gelbe Fl., Kp.₄ 159—161°. (J. Chin. chem. Soc. 4. 361—69. Sept. 1936. Peking [Peiping], Univ.) BOCK.

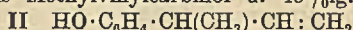
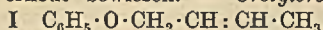
Walter M. Lauer und William F. Filbert, *Die Umlagerung von Phenylallyläthern*. I. Es liegen zwar zahlreiche Unterss. über die Umlagerung von substituierten Phenylallyläthern vor, doch ist bisher nichts über das Verh. isomerer Verbh. der Typen I u. III bekannt, offenbar, weil die zur Darst. solcher Verbh. nötigen Halogenide schwer zugänglich sind. Nachdem MEISENHEIMER u. LINK (C. 1930. I. 3777) gezeigt haben, daß Äthylvinylcarbinol mit HCl die durch fraktionierte Dest. trennbaren Chloride V u. VI liefert, stellten Vff. daraus die Äther I u. III (R = C₂H₅) dar u. fanden, daß I das erwartete Umlagerungsprod. II liefert, während III unerwarteterweise in IV übergeht. Die Konst. von I u. III wurde durch Oxydation zu α-Phenoxybuttersäure bzw. Phenoxyessigsäure bewiesen. IV entsteht auch bei der Umlagerung von VII. Zum Konst.-Beweis wurde IV einerseits über die zugehörige Phenoxyessigsäure VIII in IX, andererseits über den Methyläther X in XI übergeführt.



Versuche. 3-Chlor-1-penten (V), Kp.₁₅₀ 50—50,9°, u. 1-Chlor-2-penten (VI), Kp.₁₄₉ 62—63,2°, aus Äthylvinylcarbinol u. HCl-Gas bei 0°; man dest. durch eine WIDMER-Kolonne von 60 cm. γ-Äthylallylphenyläther (III, R = C₂H₅), aus Phenol u. VI mit K₂CO₃ in sd. Aceton. Kp.₂₀ 118,6°, D.₂₀²⁰ 0,9566. α-Äthylallylphenyläther (I, R = C₂H₅), aus Phenol u. V mit K₂CO₃ in Aceton, erst bei gewöhnlicher Temp., dann auf dem W.-Bad, neben erheblichen Mengen III. Kp.₁₅ 92—93°, D.₂₀²⁰ 0,9465. Gibt mit KMnO₄ in wss. Aceton α-Phenoxybuttersäure, F. 80—82°; III liefert Phenoxyessigsäure, F. 98—99,5°. — 2-β-Pentenylphenol (II), durch Erhitzen von I mit Diäthylanilin auf 201—225° in CO₂-Atmosphäre oder durch Kochen einer Lsg. von Na u. Phenol in Bzl. mit VI. Kp.₁₆ 131—132,5°, D.₂₀²⁰ 0,988. Phenylurethan, C₁₈H₁₉O₂N, Krystalle aus verd. Methanol, F. 67—68°. 2-β-Pentenylphenoxyessigsäure, Krystalle aus verd. Methanol, F. 108,5—110°. 2-β-Pentenylanisol, aus II u. CH₃J in NaOCH₃-Lsg. Kp.₃₅ 143—145°, D.₂₀²⁰ 0,9586. Ozonspaltung in C₂H₅Br als Lösungsm. liefert ein braunes Öl (polymerer Homoanisaldehyd?) , Propionaldehyd (nachgewiesen als Dimethylhydroresorcinverb., C₁₉H₂₆O₄, Tafeln aus verd. Aceton, F. 152,5—153°) u. o-Methoxyphenyllessigsäure, F. 121—123°. — 2-[α,γ-Dimethylallyl]-phenol (IV), durch Erhitzen von III oder VII mit Diäthylanilin auf 220—235° in CO₂-Atmosphäre. Kp.₁₆ 125—127°, D.₂₀²⁰ 0,9915. Phenylurethan, C₁₈H₁₉O₂N, F. 108,5—109,5° aus verd. Methanol. 2-[α,γ-Dimethylallyl]-phenoxyessigsäure, C₁₃H₁₆O₃, F. 128—130°, aus verd. Methanol. Gibt mit KMnO₄ Phenoxyessigsäure-2-α-propionsäure, C₁₁H₁₂O₅ (IX), F. 170—171° aus Bzl. 2-[α,γ-Dimethylallyl]-anisol (X), aus IV u. CH₃J + NaOC₂H₅ oder (CH₃)₂SO₄. Kp.₃₅ 135—136°, D.₂₀²⁰ 0,9633. Liefert mit Ozon in C₂H₅Br Acetaldehyd, CH₂O (offenbar infolge tiefgreifender Zers.) u. α-o-Methoxyphenylpropionaldehyd, C₁₀H₁₂O₂ (Semicarbazon, C₁₁H₁₅O₂N₃, Nadeln, F. 162,2—162,6°; 2,4'-Dinitrophenylhydrazon, C₁₆H₁₆O₆N₄, F. 123 bis 125°), beim Ozonisieren in Essigester, Hydrieren in Ggw. von Pd-CaCO₃ u. nachfolgender Oxydation mit KMnO₄ in Aceton α-o-Methoxyphenylpropionsäure, C₁₀H₁₂O₃, F. 100—101°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1388—92. 5/8. 1936.) OSTERTAG.

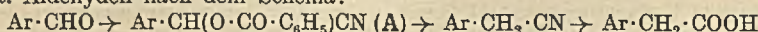
Walter M. Lauer und Herbert E. Ungnade, *Die Umlagerung von Phenylallyläthern*. II. Phenylcrotyläther. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach CLAISEN u. TIETZE (C. 1926. II. 1632) geht Phenylcrotyläther (I) beim Erhitzen in II über. Wenn diese Annahme richtig ist, muß die Aryoxyessigsäure aus dem Umlagerungsprod. bei der Oxydation Phenoxyessigsäure-2-α-propionsäure (Formel IX des vorst. Ref.) liefern. Dies ist in

der Tat der Fall; damit ist die abnorme Umlagerung von Äthylallylphenyläther (vorst. Ref.) erneut bewiesen. — *Crotylbromid*, aus Methylvinylcarbinol u. 45%ig. HBr.

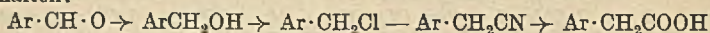


2-α-Methylallylphenol (II), aus I nach CLAISEN u. TIETZE. *Phenylurethan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, F. 88,5—89°. *2-α-Methylallylphenoxyessigsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$, aus II u. Chloressigsäure in verd. NaOH. Krystalle aus W., F. 120—120,5°. Gibt mit KMnO_4 in wss. Aceton *Phenoxyessigsäure-2-α-propionsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$, Krystalle aus Bzl., F. 170—171°. — I gibt mit KMnO_4 in wss. Aceton *Phenoxyessigsäure*, F. 97—98°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1392—93. 5/8. 1936. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) OSTERTAG.

Karl Kindler und Erwin Gehlhaar, *Über neue und über verbesserte Wege zum Aufbau von pharmakologisch wichtigen Carbonsäuren*. II. *Über den Aufbau von substituierten Phenylessigsäuren aus aromatischen Aldehyden*. (I. vgl. C. 1933. II. 3688.) Die l. c. beschriebene Methode zur Darst. alkoxylierter Phenylessigsäuren aus arom. Aldehyden nach dem Schema:



ist auch für die Darst. alkylierter Phenylessigsäuren geeignet. — Bei der Hydrierung der aus den Aldehyden zuerst gebildeten O-Benzoylmandelsäurenitrile (A) entstehen neben den erwünschten Arylacetonitrilen kleine Mengen von β-Aryläthylaminen u. Aryläthanen (+ NH₃), die sich mit keinem guten Erfolg in Phenylessigsäuren umformen lassen. Die Bldg. dieser Nebenprodd. kann, wie Vff. fanden, dadurch umgangen werden, daß man aus den O-Benzoylmandelsäurenitrilen die entsprechenden O-Benzoylmandelsäuremethylester bzw. -amide darstellt u. diese (mit Tetralin als H-Donator) katalyt. hydriert. Diese Rk. gelingt aber auch, wenn man freien H u. als Lösungsm. Eg. verwendet. Unter diesen Bedingungen lassen sich auch die leicht zugänglichen Acetylmandelsäuremethylester in guter Ausbeute in die zugehörigen Phenylessigsäureester umwandeln. Nur die Darst. der 3,4-Dimethoxyphenylessigsäure war auf diesem Wege weniger günstig; sie wurde einfacher auf folgendem Wege erhalten:



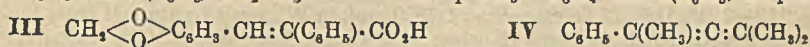
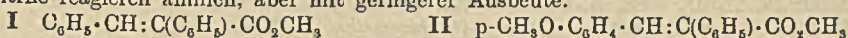
Einzelheiten vgl. unten.

Versuche. *4-Methylphenylessigsäure*, Darst. aus O-Benzoyl-4-methylmandelsäurenitril, F. 55° (nach FRANCIS u. DAVIS, J. chem. Soc. London 95 [1909]. 1405) durch katalyt. Hydrierung (mittels Tetralin als H-Donator); aus W., dann aus PAe. Krystalle vom F. 91°; Ausbeute 60% der Theorie. — Ganz analog wurde die *4-Isopropylphenylessigsäure* dargestellt, aus W. Krystalle vom F. 52°. — *Hydrierung des O-Benzoylmandelsäureamids zu Phenylacetamid*, a) mit gebundenem H (Tetralin) in der Hitze, b) mit elementarem H (in Eg.) bei 2 at u. 65—70° ergab eine Ausbeute von 75% der Theorie in beiden Fällen. — *O-Benzoylmandelsäuremethylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Darst. aus dem Nitril, aus Methylalkohol Krystalle, F. 78°, Ausbeute 74% der Theorie, ergab bei Red. nach a) Phenylessigsäure in einer Ausbeute von 84% der Theorie, bei Red. nach b) in einer Ausbeute von 85% der Theorie. — *O-Acetylmandelsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus dem Nitril erhalten, Kp.₁₅ 144°, ergab bei katalyt. Hydrierung nach b) *Phenylessigsäuremethylester* vom Kp. 217°. — *4-Methoxyacetylmandelsäuremethylester* (Darst. aus Anisaldehyd; vgl. C. 1931. I. 2747), Kp.₁₅ 164—174°, ergab bei Hydrierung nach b) (Erhitzen auf 105°) u. Anfarbeitung *4-Methoxyphenylessigsäure*, aus PAe. F. 85—86°, Ausbeute 90% der Theorie. — *3,4-Dimethoxyacetylmandelsäuremethylester*, Darst. aus dem Nitril, Kp.₁₄ 186—196°, Ausbeute 67% der Theorie, ergab bei Red. nach b) *3,4-Dimethoxyphenylessigsäure* (*Homoveratrumsäure*), F. 98°, Ausbeute 50% der Theorie. Diese wurde besser zugänglich gemacht wie folgt: 3,4-Dimethoxybenzaldehyd wird bei Zimmertemp. nach b) reduziert [bei 85° entstanden nebenbei beträchtliche Mengen 3,4-Dimethoxytoluol (*Homoveratrol*)] zu 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, Ausbeute 91% der Theorie; dieser wird mittels SOCl_2 in 3,4-Dimethoxybenzylchlorid verwandelt. Letzteres ergibt (in CH_3OH oder A. gel.) mit wss. KCN-Lsg. nur wenig 3,4-Dimethoxybenzylcyanid; wurden aber Lösungsmm. benutzt, die nicht mit dem Benzylchlorid zu reagieren vermögen (Dioxan bzw. Benzol), so wurden gute Ausbeuten erzielt (52—54% der Theorie). Verseifung des Nitrils ergab *Homoveratrumsäure* vom F. 99—100° in 96%ig. Ausbeute. — Ganz analog wurde aus 3,4-Diäthoxybenzaldehyd über den Benzylalkohol u. das 3,4-Diäthoxybenzylcyanid, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus A. Krystalle, F. 37°, Ausbeute 76% der Theorie, 3,4-Diäthoxyphenylessigsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus PAe. Krystalle, F. 79—80°, Ausbeute 85% der Theorie,

erhalten. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 274. 377—88. Okt. 1936. Hamburg, Univ.) PANGRITZ.

Minoru Imoto, *Über die Oxydation des Isosafrols*. (Fortsetzung.) (Vgl. C. 1934. I. 1973.) Vf. hat Verss. mit der berechneten KMnO_4 -Menge u. zahlreichen Katalysatoren ausgeführt. Letztere erhöhten die Ausbeute an Piperonylsäure. In allen Fällen wurden 25 g Isosafrol bei 90—100° mit einer 4%ig. Lsg. von 65 g KMnO_4 im Verlaufe von 100—130 Min. versetzt. Beispiele: Ausbeute ohne Katalysator 48%, mit akt. Kohle 62,8%, mit ZnSO_4 60,4%, mit J 61,6%. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 132 B. April 1936. Kōbe. [Nach engl. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

Y. de Schutzenbach, *Beitrag zum Studium einiger β -Arylacrylsäureverbindungen*. Anschließend an die Arbeiten von RAMART u. TRIVEDI (C. 1933. I. 769. II. 50) untersucht Vf. die Ester I, II u. III u. die entsprechenden Säuren u. Nitrile auf ihre Verseifungs- bzw. Veresterungsgeschwindigkeiten u. auf ihr spektroskop. Verh. im UV. Das α -ständige C_6H_5 beeinflusst das chem. Verh. stärker als CH_3 in den von RAMART u. TRIVEDI untersuchten α -Methylzimsäuren; während α -Methylzimsäure bei 100° ohne Katalysator verestert werden kann, bleibt α -Phenylzimsäure unter den gleichen Bedingungen unverändert. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester nimmt in der Reihe I—II—III zu (vgl. auch KINDLER, C. 1927. I. 270. 2298). Die UV-Absorption wird beim Übergang von I zu II u. weiter zu III nach dem sichtbaren Gebiet verschoben. In jeder der 3 Reihen finden sich ferner Unterschiede zwischen Säure u. Ester oder zwischen Säure u. Nitril, die darauf schließen lassen, daß die untersuchten Präparate nicht dieselbe Konfiguration haben, sondern teils cis-, teils trans-Verbb. sind. — Bei der Einw. von $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ auf β -Methylzimsäureäthylester setzt sich nur die Estergruppe um, u. man erhält einen tertiären Carbinol, der bei der W.-Abspaltung ein Dien liefert. Einw. von überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ führt zum gesätt. Keton. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ wirkt auf α -Phenylzimsäurenitril nach Art einer aliph. Mg-Verb. ein (vgl. KOHLER, Am. Chem. Journ. 35 [1906]. 386); es addiert sich an die Doppelbindung u. liefert ein gesätt. Nitril in 2 diastereoisomeren Formen. Die II u. III entsprechenden Nitrile reagieren ähnlich, aber mit geringerer Ausbeute.



Versuche. α -Phenylzimsäuremethylester (I), aus Benzaldehyd u. Phenyl-essigsäuremethylester in Ggw. von fein verteiltem Na. Krystalle aus A., F. 76°. α -Phenyl-4-methoxyzimsäuremethylester, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (II), analog aus Anisaldehyd. Krystalle aus A., F. 90—91°. α -Phenyl-3,4-methylenedioxyzimsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (III), aus Piperonal. F. 106—107°. Geschwindigkeit der Verseifung von I, II u. III durch 1/40-n. NaOH bei 45—47° ($K = 0,113, 0,076$ u. $0,080$) u. bei 56—57° u. Verss. über die Veresterung der entsprechenden Säuren s. Original. — Nach SUDBOROUGH (J. chem. Soc. London 73 [1898]. 81; 87 [1905]. 1840) haben α -Phenylzimsäure (F. 169°), der durch Veresterung erhaltene Methylester (I; F. 77°) u. das Nitril (aus Benzylcyanid u. Benzaldehyd in NaOC_2H_5 -Lsg.; F. 86°) trans-Konfiguration. Nach den Absorptionsspektren ist aber dem Methylester eine andere Konfiguration zuzuschreiben als der Säure u. dem Nitril. α -Phenyl-4-methoxyzimsäurenitril (aus Benzylcyanid u. Anisaldehyd; F. 93°) hat eine andere Konfiguration als die Säure (F. 189°) u. der Methylester II (F. 92°); dasselbe gilt für α -Phenyl-3,4-methylenedioxyzimsäurenitril (aus Piperonal u. Benzylcyanid F. 122°), die entsprechende Säure (F. 233°) u. den Methylester III (F. 106°). — β -Methylzimsäureäthylester, aus Acetophenon u. Bromessigesther mit Mg in Ä. Kp.₁₅ 142—144°, Ausbeute 20%. Phenyltrimethylallen, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (IV), durch Umsetzung von β -Methylzimsäureäthylester u. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ in Ä. u. Dest. des Rk.-Prod. im Vakuum. Kp.₁₅ 107—108°. Gibt mit CrO_3 in Eg. Acetophenon u. Aceton. β,β -Diphenylbutyrophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (V), aus β -Methylzimsäureäthylester u. 4 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ in Ä. oder aus Dypnon u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$. Krystalle aus A., F. 103°. Dypnon, Kp.₁₅ 219—221°. — α,β,γ -Triphenylbutyronitril, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}$, aus α -Phenylzimsäurenitril u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ in Ä. Existiert in 2 Formen; F. 192° u. F. 129—131°; die höherschm. wurde nur bei einem Vers. als Hauptprod. erhalten; der niedrigerschm. sind offenbar geringe Mengen der höherschm. beigemischt; sie liefert beim Erhitzen mit NaOH in Amylalkohol 2 α,β,γ -Triphenylbuttersäuren, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$, die sich durch Krystallisation aus A. trennen lassen: a) alkoholhaltige Nadeln, schäumt bei 112° auf, erstarrt sofort

wieder u. schm. erneut bei 138°; b) Krystalle, F. 152—153°, in A. leichter l. Absorptionsspektrum der beiden Nitrile s. Original. (Ann. Chim. [11.] 6. 53—96. Juli/Aug. 1936. Paris, Sorbonne.) OSTERTAG.

Georges Dupont und Raymond Dulou, *Oxydation des Cyclohexens durch Wasserstoffsperoxyd*. Nach CRIEGEE (C. 1936. I. 4276) können gewisse ungesätt. Verbb. durch H₂O₂ in absol. äth. Lsg. in Ggw. von OsO₄ so oxydiert werden, daß die Doppelbindung unter Erscheinen von Aldehydfunktionen geöffnet wird. Vff. haben versucht, dieses Verf. auf Cyclohexen (I) anzuwenden. — Zuerst wurde eine absol. äth. Lsg. von I nach Zusatz von Na₂SO₄ mit äth. OsO₄-Lsg. u. dann äth. H₂O₂-Lsg. versetzt. Schwaches Sieden, braune Färbung (Os-Komplex), bei jedem H₂O₂-Zusatz verschwindend. Aufarbeitung lieferte fast alles I zurück, ferner Acetaldehyd u. Essigsäure, gebildet durch Oxydation des Ä. Ein neuer Vers., ausgeführt mit 100 vol.-%ig. Perhydrol des Handels, ergab reichlich A.-Peroxyd. Ohne Katalysator trat keine Rk. ein. — Mit Camphen verlief die Rk. ebenso, während Nopinen in absol. Ä. fast ganz zu Nopinon u. Nopinenglykol oxydiert wurde. — I wird dagegen in anderen, oxydableren Lösungsm., z. B. CH₃OH, A., C₄H₉OH u. Bzl., in Ggw. von Na₂SO₄ u. OsO₄ durch Perhydrol sehr lebhaft oxydiert, während das Lösungsm. nur wenig angegriffen wird. Man erhält mit guten Ausbeuten Cyclohexandiol (cis-trans-Gemisch, F. 88°) u. Adipinsäure (F. 146°). —

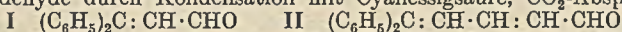
—CH—O
|
—CH—O } OsO₄ Nimmt man mit CRIEGEE die Bldg. des nebenst. Peroxyds an, so kann sich dieses entweder spontan zu einem Dialdehyd (oxydierbar zu einer Disäure) öffnen, oder es kann oxydierend auf das Lösungsm. (Ä.) oder auf ein neues Mol. I wirken, oder schließlich es kann durch W. zu einem Glykol u. OsO₄ hydrolysiert werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 92—94. 6/7. 1936.) LINDENBAUM.

Joseph W. Howard und Robert J. Brown, *Cyclohexyltrichlormethylcarbinol*. Dieses wurde aus Chloral u. Cyclohexyl-MgBr dargestellt. — 82 g C₆H₁₁Br, 14 g Mg u. Spur J in 130 ccm Ä. unter Rühren 3 Stdn. gekocht, Lsg. vom unverbrauchten Mg dekantiert, in Lsg. von 74 g Chloral in 150 ccm Ä. während 2 Stdn. eingerührt, mit 30%/ig. H₂SO₄ zers., Ä.-Lsg. mit W., NaHCO₃, NaHSO₃ u. W. gewaschen usw. Erhalten 35 g an reinem Cyclohexyl-trichlormethyl-carbinol, C₆H₁₃OCl₃, ölige Fl., Kp.₁₅ 119—121°, D.₂₀²⁰ 1,2839, n_D²⁵ = 1,4820, unl. in W., sonst l.; dunkelt beim Stehen. — Acetat, C₁₀H₁₅O₂Cl₃. Durch Kochen mit CH₃-COCl. Kp.₆₈₀ 173°, D.₂₀²⁰ 1,3612, n_D²⁵ = 1,4945. — Propionat, C₁₁H₁₇O₂Cl₃. Analog. Kp._{681,6} 188°, D.₂₀²⁰ 1,2113, n_D²⁵ = 1,4989. — Butyrat, C₁₂H₁₉O₂Cl₃. Mit Buttersäureanhydrid. Kp._{682,6} 185°, D.₂₀²⁰ 1,1872, n_D²⁵ = 1,4995. — Benzoat, C₁₅H₁₇O₂Cl₃. Nach SCHOTTEN-BÄUMANN. Kp._{683,3} 210°, D.₂₀²⁰ 1,2893, n_D²⁵ = 1,5259. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1657. 10/9. 1936. Missoula [Montana], Univ.) LINDENBAUM.

Francesco Pirrone, *Untersuchungen über alicyclische Verbindungen*. III. Mitt. *Synthesen von β-Ketoaminen*. (II. vgl. C. 1936. II. 2351.) Die Rk. von BETTI (Gazz. chim. ital. 30 [1900]. 301 u. folgende) wird beim Cyclohexanon ausgeführt, indem neben dem Aldehyd statt des Ammoniaks ein Amin angewandt wird, wobei das Cyclohexanon in der Keton- oder Enolforn reagieren kann (vgl. C. 1936. I. 3500). Aus den Verss. geht hervor, daß das Gleichgewicht der Rk. zugunsten der Ketonform verschoben ist. Es entstehen folgende Verbb.: 2-[α-Anilinobenzyl]-cyclohexanon-(I), C₁₉H₂₁ON, aus Cyclohexanon, Benzaldehyd u. Anilin in alkoh. Lsg. Nadeln, F. 139—139,5°. Oxim, C₁₉H₂₁ON₂, F. 154—155°. Semicarbazon, C₂₀H₂₁ON₄, F. 206—207°. Pikrat, F. 206 bis 207°. Außerdem wurden bei der Rk. zwischen Cyclohexanon, Benzaldehyd u. Anilin erhalten: 2,6-Dibenzalcyclohexanon-(I), gelbe Krystalle, F. 118°, u. 2-Benzalcyclohexanon-(I), blaßgelbe Krystalle, F. 54—56°. (Gazz. chim. ital. 66. 429—34. Juli 1936. Pisa, Univ.) FIEDLER.

Francesco Pirrone und Josette Rosselli, *Untersuchungen über alicyclische Verbindungen*. IV. Mitt. *Schiffsche Basen des 2-Methyl-6-[α-aminobenzyl]-cyclohexanons-(I)* u. des 2-Methyl-2-[α-aminobenzyl]-cyclohexanons-(I). (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. lassen Benzaldehyd u. Ammoniak auf 2-Methylcyclohexanon-(I) einwirken. Es werden 2 Verbb. erhalten. — 2-Methyl-6-[α-(benzalamino)-benzyl]-cyclohexanon-(I), C₂₁H₂₃ON, Blättchen, F. 180—181°. Liefert weder Oxim, noch Semicarbazon. — 2-Methyl-2-[α-(benzalamino)-benzyl]-cyclohexanon-(I), C₂₁H₂₃ON, Nadeln, F. 127—128°. Oxim, C₂₁H₂₃ON₂, prismat. Krystalle, F. 238—239°. Semicarbazon, C₂₂H₂₅ON₄, kleine Krystalle, F. 228 bis 229°. Pikrat, C₂₂H₂₅O₆N₄, hellgelbe Nadeln, F. 119—120°. (Gazz. chim. ital. 66. 435—40. Juli 1936. Pisa, Univ.) FIEDLER.

G. Wittig und R. Kethur, *Ein neuer Weg zum Aufbau von Polyenkettlen; Darstellung einiger ungesättigter Aldehyde*. Die Überführung eines Aldehyds R·CHO in seine „Vinylhomologen“ R·[CH:CH]_x·CHO erfolgt im allgemeinen durch wiederholte Kondensation mit Acetaldehyd (vgl. z. B. VORLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 [1925]. 1284) oder auch mit Crotonaldehyd (KUHN u. WINTERSTEIN, C. 1929. II. 36). Beide Verf. haben den Nachteil, daß sich die bei der Kondensation entstehenden Aldehyde ihrerseits zu den Vinylhomologen weiterkondensieren, so daß die gesuchten Aldehyde nur mit Verlusten aus den Rk.-Prodd. herausgearbeitet werden können. Für die Überführung des schwer zugänglichen β-Phenylzimaldehyds (I) in 5,5-Diphenylpentadienal-(1) (II) kam dieser Weg deshalb nicht in Betracht. Vff. versuchten zunächst, I mit Brenztraubensäure zu kondensieren u. aus der entstandenen Säure CO₂ abzuspalten. Verss., z. B. aus Cinnamalbrenztraubensäure CO₂ abzuspalten, scheiterten an der Zers. des offenbar entstandenen Aldehyds. Es wurde dann gefunden, daß sich Aldehyde durch Kondensation mit Cyanessigsäure, CO₂-Abspaltung, Red.

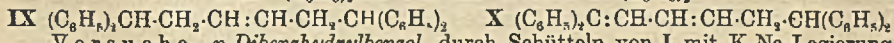
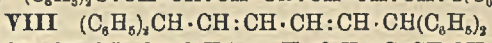
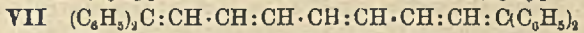
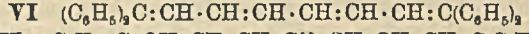
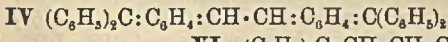
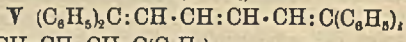
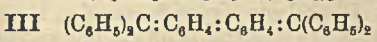
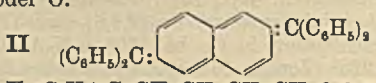
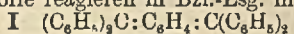


der entstandenen Nitrile zu Aldimiden u. nachfolgende Hydrolyse in Vinylhomologe überführen lassen. Die Red. der Nitrile erfolgt durch Einw. von SnCl₂ u. HCl in Ä. nach STEPHEN (J. chem. Soc. London 127 [1925]. 1874); die Red. verläuft bei Benzonnitril quantitativ, liefert aber bei Zimtsäurenitril nur 40%, bei Cinnamalacetnitril (III) nur 10% u. bei IV nur noch Spuren des entsprechenden Aldehyds. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Addukte aus Nitril u. SnCl₂ + HCl mit der Verlängerung der Polenkette zunehmend wl. werden; II u. III geben mit äth. HCl schon bei Abwesenheit von SnCl₂ wl. HCl-Salze bzw. Imidchloride R·CCl:NH, während C₆H₅·CN kein Addukt u. Zimtsäurenitril erst in hochkonz. Lsg. das HCl-Salz des Imidchlorids liefert. Bei der Zers. der Imidchloride mit W. werden die Nitrile teilweise in stereoisomeren Formen zurückgehalten. Die Ausbeute bei der Red. von III ließ sich durch Änderung der von STEPHEN angegebenen Rk.-Bedingungen (SnCl₂ in HCl-haltigem Dioxan bei 55° statt in Ä.-HCl bei 15–20°) bis auf 15% erhöhen. Das so erhaltene 5-Phenylpentadienal I ist im Gegensatz zu dem Präparat von KUHN u. WINTERSTEIN kristallin. (F. 38–39°). — Der bisher schwer zugängliche Aldehyd I entsteht in 41%ig. Ausbeute aus Ameisensäuremethylanilid u. β,β-Diphenylvinyl-MgBr nach BOUVEAULT (C. R. heb. Seances Acad. Sci. 137 [1903]. 987). II entsteht daraus durch Kondensation mit Cyanessigsäure, CO₂-Abspaltung u. Red.; die Red. verläuft mit 10%ig. Ausbeute. Die Darst. der dreifach ungesätt. Aldehyde bereitet noch Schwierigkeiten, weil die entsprechenden Nitrile sich nicht mehr so leicht reduzieren lassen.

Versuche. Cinnamalcyanessigsäure, aus frisch dest. Zimaldehyd u. Cyanessigsäure in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 212° (Zers.). Fl. Cinnamalacetnitril (III), durch Erhitzen von Cinnamalcyanessigsäure mit Cu-Pulver auf 180–185°. Hellgelbes Öl, Kp.₁₁ 158–160°. Geht beim Behandeln mit HCl-Gas in Ä. u. Zers. des entstandenen Imidchlorids, C₁₁H₁₀NCl (schwefelgelbe Krystalle) mit W. teilweise in das feste Nitril, C₁₁H₉N, Nadeln aus Methanol, F. 40–41,5°, über. Beide Nitrile geben mit alkoh. KOH auf dem W.-Bad in 1 Stde. Cinnamalacetamid, Blättchen aus Essigester, F. 185,5–186,5°, in 6–7 Stdn. Cinnamalcyanessigsäure, F. 163–164°, aus Chlf. u. PAe. — 5-Phenylpentadienal-(1), Cinnamalacetaldehyd, durch Red. von III mit SnCl₂ (wasserfreies u. Dihydrat im Verhältnis 10:1) in gesätt. äth. HCl bei gewöhnlicher Temp., besser bei 50° oder in mit HCl gesätt. Dioxan bei 55°. Isolierung über die kristallin. NaHSO₃-Verb. Nadeln aus PAe., F. 38–40°, verschmiert beim Aufbewahren. Kp.₁ 134°. Phenylhydrazon, gelbe Krystalle aus Eg., F. 173,5–174°. — 7-Phenyl-2-cyanheptatrien-(2,4,6)-säure-(I), C₁₄H₁₁O₂N, aus Cinnamalacetaldehyd u. Cyanessigsäure in Eg. bei 100° in N-Atmosphäre. Dunkelrote Krystalle aus Eg., F. 227 bis 228° (Zers.). Cinnamalcrotonsäurenitril, C₁₃H₁₁N (IV), durch Erhitzen des vorigen mit Cu-Pulver auf 190°. Ist ein Gemisch von Stereoisomeren; der F. (anfangs 50–55°) steigt bei wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol langsam bis auf 103–107°. Kp.₁₂ 195–197°. Durch Behandeln mit HCl-Gas in Ä. u. Zers. des entstandenen Imidchlorids (orange Krystalle) mit W. erhält man das höherschm. Nitril, Blättchen aus Methanol, F. 111–112°. Red.-Verss. am Rohnitril (F. 50–55°) waren erfolglos. — Darst. von β,β-Diphenylvinylbromid aus Methyl-diphenylcarbinol durch kurzes Kochen mit Eg. u. etwas HBr-Eg. (Bldg. von α,α-Diphenyläthylen); Abkühlen, Zufügen von Br in Eg., wobei gelegentlich Diphenyläthylendibromid auskristallisiert, u. nochmaliges Aufkochen. — β-Phenylzimaldehyd, C₁₅H₁₂O (I), aus der Mg-Verb. des vorigen u.

N-Methylformanilid in Ä. Isolierung über die NaHSO₃-Verb. Gelbliche Nadeln aus PAe., F. 44—45°. *Semicarbazon*, F. 217—219°. *Anil*, C₂₁H₁₇N, hellgelbe Krystalle aus Methanol, F. 98—98,8°. *Azin*, C₃₀H₂₄N₂, gelbe Krystalle aus Dioxan, F. 199 bis 199,5°. — *γ-Phenylcinnamalcyanessigsäure*, C₁₈H₁₂O₂N, aus I u. Cyanessigsäure in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 217—218° (Zers.). Gibt beim Erhitzen mit Cu-Pulver auf 195° *γ-Phenylcinnamalacetoneitril*, C₁₇H₁₃N, Nadeln aus Methanol, F. 68 bis 69°, Kp.₁₂ 226—228°. Daraus mit SnCl₂ + 2 H₂O u. HCl-Gas in Dioxan *5,5-Diphenylpentadienal-(I)*, C₁₇H₁₄O (II), Krystalle aus PAe., F. 69,5—71°. *Azin*, C₃₄H₂₈N₂, orange Krystalle aus Dioxan + Methanol, F. 183—184°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2078—87. 9/9. 1936. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

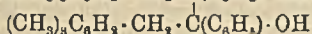
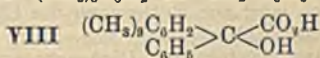
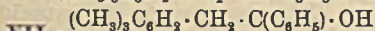
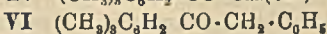
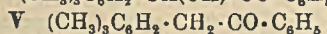
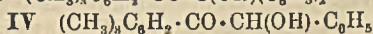
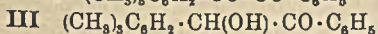
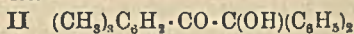
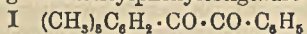
G. Wittig und A. Klein, Über *ω,ω'-Tetraphenylpolyphenylkohlenwasserstoffe*; ein Beitrag zur Valenztautomerie ungesättigter Systeme. (Vgl. C. 1931. I. 778. 1936. I. 4130.) Die früher nachgewiesene, mit einer zunehmenden Farbvertiefung parallelgehende Zunahme der Rk.-Fähigkeit gegen O₂ in der Reihe I, II, III u. IV ist durch eine mit der Verlängerung der Polykette zunehmende Auflockerung der Valenzelektronen u. dadurch erleichterten Übergang in eine Diradikalform (z. B. Ia) zu erklären. I zeigt im chem. Verh. unverkennbare Verwandtschaft mit (C₆H₅)₃C; es reagiert wie dieses mit Na u. K u. bildet mit O₂ namentlich in Ggw. von Benzaldehyd ein farbloses Peroxyd von bisher unbekannter Konst. Das Auftreten von Diradikalen vom Typ Ia ist nur dann zu erwarten, wenn die an den Enden der konjugierten Systeme stehenden Gruppen Aryle sind; ebensowenig wie beim Tetraphenyläthan ist eine Radikalbdg. bei den *ω,ω'*-Diphenylpolyenen bis zum 1,16-Diphenylhexadecaocetaen zu erwarten; die Verhältnisse sollten aber bei den *ω,ω'*-Tetraphenylpolyenen günstiger sein. Die Anfangsglieder dieser Reihe, Tetraphenyläthylen u. 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien, sind farblos, addieren leicht 2 Atome K oder Na oder 2 bzw. 4 Atome Cl, reagieren aber nicht mit Br oder O (C. 1928. II. 2356). Die höheren Vinylenhomologen V, VI u. VII sind hellgelb, gelb u. orange gelb u. addieren 2 Atome Na, reagieren aber auch bei Ggw. von Benzaldehyd nicht mit O. Es wird zwar Br aufgenommen; da aber 2 Atome Br weniger addiert werden als Doppelbindungen vorhanden sind, werden die endständigen C-Atome vom Br nicht besetzt. J wirkt auf V nicht ein. V, VI u. VII sind demnach nicht befähigt, nach Art des Triphenylmethyls sowohl mit Na als auch mit O oder Br zu reagieren; sie bilden also keine selbständigen Diradikale u. gehen auch nicht in Ggw. von Br oder O in solche über. Die Chinondimethide I—IV zeigen Radikaleigg., weil die Chinonkerne durch ihre Tendenz, in den Bzl.-Zustand überzugehen, die Radikalbdg. begünstigen. — V wurde durch Umsetzung von Dihydromuconsäureester mit C₆H₅Li u. nachfolgende W.-Abspaltung dargestellt. Es reagiert sehr langsam mit Li u. Na; nachfolgende Alkoholyse liefert 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-(2,4) (VIII), was durch Oxydation zu Diphenylessigsäure bewiesen wurde. Die rascher verlaufende Addition von K (mit K-Na-Legierung) verläuft verwickelter, man erhält neben VIII Hexadien-(2,4) einen KW-stoff, der bei der Oxydation *β,β*-Diphenylpropionsäure liefert; er ist mit synthet. erhaltenem IX nicht ident. u. kann nur X sein. Die Konst. von VIII u. X läßt keine Rückschlüsse auf die Zus. der Alkalimetalladdukte von V zu. — Bei der katalyt. Hydrierung von V entsteht auch bei Anwendung von 2 Atomen H 1,1,6,6-Tetraphenylhexan, der Rest des V bleibt unverändert; die Hydrierung erfaßt also wie beim Bzl. u. beim 1,6-Diphenylhexatrien alle 3 Doppelbindungen. — Das analog V dargestellte Tetrabiphenylhexatrien ist wie V gegen O indifferent. — *β*-Phenylzimaldehyd (s. vorst. Ref.) gibt bei der Kondensation in Ggw. von Acetanhydrid u. PbO mit Bernsteinsäure VI, mit Dihydromuconsäure VII. Die beiden KW-stoffe reagieren in Bzl.-Lsg. nicht mit J oder O.



Versuche. *p*-Dibenzhydrylbenzol, durch Schütteln von I mit K-Na-Legierung in trockenem Dioxan unter N u. Behandeln des Rk.-Prod. mit Methanol. Krystalle aus Eg. + Essigester, F. 168,5—170° (Lit. 170—171°). 1,1,6,6-Tetraphenylhexen-(3)-

diol-(1,6), C₃₀H₂₆O₂, aus Dihydromuconsäure-dimethylester u. C₆H₅Li in Ä. unter N. Krystalle aus Bzl., F. 163,5—165°. *1,6-Dimethoxy-1,1,6,6-tetraphenylhexen*-(3), C₃₂H₃₂O₂, aus dem vorigen u. methylalkoh. HCl in Dioxan bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus Chlf. + Methanol. F. 209—210°. Gibt beim Behandeln mit K-Na-Legierung u. Zers. der Metallverb. mit Methanol *1,1,6,6-Tetraphenylhexen*-(3), Nadeln aus Methanol, F. 124—125°. *1,1,6,6-Tetraphenylhexatrien*-(1,3,5) (V), aus 1,1,6,6-Tetraphenylhexen-(3)-diol-(1,6) durch Einw. von etwas konz. HCl in sd. Eg. Krystalle aus Eg. oder Cyclohexan, F. 202—204°, l. in w. konz. H₂SO₄ braun. *1,1,6,6-Tetraphenylhexadien*-(2,4) (VIII), C₃₀H₂₆, durch mehrmonatige Einw. von Na-Staub oder Li auf V in absol. Dioxan unter N u. nachfolgende Zers. mit Methanol. Nadeln aus A., F. 148—149°, l. in w. konz. H₂SO₄ gelblich. Gibt mit KMnO₄ in Aceton *Diphenyllessigsäure*, F. 144—145°, u. etwas *Benzilsäure*, aber kein Benzophenon. Bei der rascher verlaufenden Einw. von K-Na-Legierung auf V erhält man neben VIII *1,1,6,6-Tetraphenylhexadien*-(1,3), C₃₀H₂₆ (X), Krystalle aus A. u. Dioxan, F. 118—121°, l. in k. konz. H₂SO₄ gelb, gibt mit KMnO₄ in Sodalg. β,β -*Diphenylpropionsäure*, F. 154—155°. — *Diomid des 1,1,6,6-Tetraphenylhexatriens*-(1,3,5), C₃₀H₂₄Br₂, aus V u. Br in Chlf. Zers. sich bei ca. 133°. — *1,1,6,6-Tetraphenylhexen*-(3)-*diol*-(1,6), C₃₄H₄₄O₂, aus Dihydromuconsäure-dimethylester u. C₆H₅·C₆H₄Li (aus C₆H₅·C₆H₄Br u. Li-Band in absol. Ä.). Krystalle aus Toluol, F. 238—239°. *1,1,6,6-Tetraphenylhexatrien*-(1,3,5), C₆₄H₄₀, aus dem vorigen durch Einw. von etwa konz. HCl in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus Anisol, F. 320 bis 328° unter langsamer Zers., l. in w. konz. H₂SO₄ gelbbraun. — *1,1,3,8-Tetraphenyl-ocatetraen*-(1,3,5,7), C₃₂H₂₆ (VI), durch Erhitzen von β -Phenylzimaldehyd u. Bernstein-säure mit PbO u. Acetanhydrid auf 140—150°. Gelbe Nadeln aus Cyclohexan, F. 198 bis 199°, l. in konz. H₂SO₄ weinrot, addiert in Chlf. ca. 4 Atome Br. — *1,1,10,10-Tetra-phenyldecapentaen*-(1,3,5,7,9) (VII), analog VI aus β -Phenylzimaldehyd u. Dihydro-muconsäure. Orangefarbene Nadeln aus Dioxan, F. 227—228°, l. in k. konz. H₂SO₄ graugrün, in der Wärme dunkelgrün. Addiert in Chlf. ca. 6 Atome Br. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2087—97. 9/9. 1936. Braunschweig, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

H. H. Weinstock jr. und Reynold C. Fuson, Mesitylphenyldiketon. *Mesitylphenyldiketon* (I) reagiert gegenüber GRIGNARD-Reagens, Semicarbazid, 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. Hydroxylamin wie ein Monoketon u. bleibt beim Kochen mit o-Phenylendiamin in A. oder Eg. unverändert. Beim Kochen mit 30%ig. H₂O₂ in Dioxan entsteht *2,4,6-Trimethylbenzoesäure* (F. 152°) u. *Benzoessäure*. Red. mit Zn u. Essigsäure ergibt eine Mischung der isomeren Benzoine III u. IV, während energ. Red. zum Desoxybenzoin V führt, welches auch bei weiterer Red. von III u. IV erhalten wird. Die Konst. von V folgt aus der Synthese aus Mesitylessigsäurechlorid u. Bzl. Es ist isomer mit VI u. gibt wie dieses bei der Oxydation mit SeO₂ bei 80° I. Bei der Red. von III u. IV entsteht keine Spur von VI; IV geht mit 78% Ausbeute in V über. Einw. von C₂H₅MgBr oder i-C₂H₇MgBr auf V führt zum Pinakol VII, Einw. von Alkali bewirkt Umlagerung zu Mesitylphenylglykolsäure (VIII), deren Konst. durch Überführung in Mesitylphenyllessigsäure bewiesen ist.



I. Bldg. in 83% Ausbeute beim 3-std. Kochen von VI mit SeO₂ in Dioxan + wenig W. Gelbe Krystalle, F. 136—137°. *Monoxim*, C₁₇H₁₇O₂N. F. 155°. Reagiert nicht weiter mit NH₂·OH. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₃H₂₀O₆N₄. Orange. F. 232 bis 232,5°. Entsteht auch beim Kochen von IV mit Dinitrophenylhydrazin in A. + konz. HCl. II, C₂₂H₂₂O₂. Bldg. aus I u. C₆H₅MgBr in Ä. Nadeln (aus A.). F. 169,5 bis 170°. *2,4,6-Trimethylbenzoin* (IV), C₁₇H₁₈O₂. Bldg. neben III bei 5 Min. langem Kochen von I mit Zn-Staub u. Eg. Krystalle (aus A.). F. 101—102°. *Phenylurethan*, F. 160—161°. *2',4',6'-Trimethylbenzoin* (III), C₁₇H₁₈O₂. F. 93,5—94°. *Phenylurethan*, C₂₄H₂₃O₃N. F. 141—142°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₃H₂₂O₅N₄. III liefert bei der Oxydation I zurück. — *Phenyl-2,4,6-trimethylbenzylketon* (V), C₁₇H₁₈O. Bldg. a) aus I bei 10-std. Kochen mit Zn-Staub u. Eg. (45% Ausbeute), bei 4-std. Kochen mit Zn-Staub u. wss.-alkoh. KOH, neben VIII (33%) oder bei 12-std. Kochen mit granul. Sn u. wss.-alkoh. HCl (76%). b) Aus III oder IV beim Kochen mit Zn u. Eg. oder

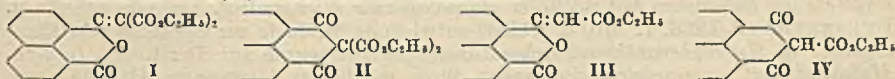
aus IV mit Sn u. wss.-alkoh. HCl. c) Aus *Mesitylacetylchlorid* (Kp.₁₀ 126—130°; dargestellt aus der Säure u. SOCl₂) beim Behandeln mit Bzl. u. AlCl₃. F. 163,5—164°. *Phenylhydrazon*, C₂₃H₂₁N₂. Orange. F. 104—105°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₃H₂₂O₄N₄. Orange. F. 163°. — VII, C₃₄H₃₈O₂. Bldg. Beim Behandeln von V mit überschüssigem C₂H₅MgBr i-C₃H₇MgBr. Krystalle (aus Eg.). F. 241—242°. Unl. in A. — *p*-Chlorbenzaldehyd des *Benzylmesitylketons*, C₂₄H₂₁OCl. Bldg. Aus VI u. *p*-Chlorbenzaldehyd in wss.-alkoh. NaOH. Krystalle (aus A.). F. 141°. Eignet sich zum Nachweis geringer Mengen Benzylmesitylketon. — VIII, C₁₇H₁₈O₃ + CH₃·OH. Bldg. beim Kochen von I mit wss.-methylalkoh. KOH. Krystallisiert aus Me. mit 1 Mol Lösungsm. *Methylester*, C₁₈H₂₀O₃. Krystalle (aus A.). F. 111—111,5°. Neben VIII wurde eine zweite, alkoholhaltige Säure vom F. 84—85° isoliert. — *Mesitylphenyl-essigsäure*, C₁₇H₁₆O₂. Bldg. aus VIII durch Red. mit Jod u. Phosphor oder durch 18-std. Kochen mit Zn u. Eg. F. 173—173,5°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1233—36. 7/7. 1936. Urbana [Ill.], Chem. Univ.-Lab.) H. MAYER.

Cesare Finzi und Vito Bellavita, *Untersuchungen in der Reihe des Biphenyls*. IX. Mitt. *Nitrierung von 2,4'-Biphenylderivaten*. (VIII. vgl. C. 1936. I. 2341.) Vff. untersuchen die Nitrierung der *Biphenyldicarbonsäure*-(2,4'). Dabei tritt die erste Nitrogruppe in Stellung 4, die zweite in Stellung 2'. Bei der Decarboxylierung der 2'-Nitrobiphenylcarbonsäure-(2) wird die Carboxylgruppe nicht eliminiert, sondern die Nitrogruppe wird eliminiert unter Bldg. von *Fluorenon*. — Die Darst. der *Biphenyldicarbonsäure*-(2,4') wurde schon früher (vgl. C. 1933. I. 2813) beschrieben. Die Säure schm. bei 272—273°. Sie liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei 110° *Fluorenoncarbonsäure*-(2). — *Dichlorid der Biphenyldicarbonsäure*-(2,4'), C₁₁H₈O₂Cl₂, durch Erhitzen der Säure im Ölbad mit SO₂Cl₂ auf 90—95°. Prismen, F. 69—70°. — *Diamid*, C₁₄H₁₂O₂N₂, aus dem Dichlorid mit einer alkoh. Lsg. von Ammoniak. Prismat. Tafelchen, F. 233°. — *Dianilid*, C₂₆H₂₀O₂N₂, aus dem Dichlorid mit Anilin in alkoh. Lsg. Nadelförmige Krystalle, F. 280—281°. — *p*-*Toluidid*, C₂₈H₂₁O₂N₂, nadelförmige Prismen, F. 259—260°. — *Dimethylester*, prismat. Tafelchen, F. 79—80°. — *Diäthylester*, citronengelbe Fl. — Die Nitrierung der *Biphenyldicarbonsäure*-(2,4') wurde auch schon beschrieben (vgl. C. 1933. I. 2813). Die Säure wird in konz. H₂SO₄ gel. u. langsam unter Rühren Äthylnitrat zugesetzt. *4-Nitrobiphenyldicarbonsäure*-(2,4'), C₁₄H₉O₆N, lange Nadeln, F. 284—285° (früher l. c. durch einen Druckfehler 262° angegeben). — Liefert beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ auf 110—120° *2-Nitrofluorenoncarbonsäure*-(7), die bis 300° nicht schm. — *2',4'-Dinitrobiphenyldicarbonsäure*-(2,4'), durch Nitrieren der Säure wie vorher unter Anwendung der doppelten Menge Äthylnitrat. Prismen, F. 295—296°. Entsteht auch durch weiteres Nitrieren der *Mononitrosäure*. — *Dichlorid*, C₁₄H₆O₂N₂Cl₂, durch Erhitzen der Dinitrosäure mit SO₂Cl₂. Ölig. — *Diamid*, C₁₄H₁₀O₆N₄, aus dem Chlorid mit einer alkoh. Lsg. von Ammoniak. Prismat. Nadeln, Zers. bei 215°. — *4-Nitro-2,4'-dicyanbiphenyl*, C₁₄H₄O₂N₄, aus *4-Nitrodiphenylin* durch Diazotieren in salzsaurer Lsg. bei —4° mit NaNO₂. Die Tetrazoverb. wird in eine w. Lsg. von Kupfercyanür gegossen. Orangegelbe Prismen, F. 238—239°. Das Dicyanderiv. wurde durch längeres Kochen mit 7%ig. KOH verseift. Die erhaltene Säure erwies sich als ident. mit der durch Nitrierung der *Biphenyldicarbonsäure*-(2,4') erhaltenen. — Zur Decarboxylierung der *Biphenyldicarbonsäure*-(2,4') wird die Säure mit Kupferchromit u. Chinolin vermischt u. das Gemisch im Ölbad auf 290° erhitzt. Das erkaltete Gemisch wird zur Entfernung des Chinolins mit HCl ausgewaschen. Es entsteht *Biphenylcarbonsäure*-(4), F. 222—223°, u. *Biphenyl*, F. 67—68°. Bei der gleichen Behandlung entsteht aus *Diphensäure* nur *Biphenyl*. — Aus *4-Nitrodicarbonsäure*-(2,4') wird bei der Decarboxylierung *4-Nitrobiphenyl*, hellgelbe Krystalle, F. 112—113°, erhalten. — Wenn 2',4'-Dinitrobiphenyldicarbonsäure-(2,4') mit einem Gemisch von Kupferchromit u. Chinolin auf 230—235° erhitzt wird, entsteht *2-Nitrofluorenon*, C₁₃H₇O₃N, orangegelbe Blättchen, F. 217—218°. — *2-Nitrobiphenylcarbonsäure*-(2'), durch Einw. von *o*-Jodnitrobenzol auf *o*-Jodbenzoesäureäthylester in Ggw. von Kupferpulver. Das erhaltene Biphenylderiv. liefert durch Verseifen mit 10%ig. KOH *2-Nitrobiphenylcarbonsäure*-(2'), F. 166—168°. Diese liefert bei der Decarboxylierung durch 2—3-std. Erhitzen mit Kupferchromit u. Chinolin bis auf 235—240° *Fluorenon*, F. 83 bis 84°. (Gazz. chim. ital. 66. 421—29. Juli 1936. Perugia, Univ.) FIEDLER.

S. C. Sen Gupta, *Synthese des 5,6-Benzhydrindens*. In der Hoffnung, eine neue Methode zur Synthese des 1,2-Cyclopentenphenanthrens aufzufinden, wurden nachstehende Verss. mit Hydrinden als Ausgangsmaterial durchgeführt. Obwohl das gesteckte Ziel nicht erreicht wurde, sind die Verss. von Interesse für die Synthese poly-

cycl. Ringsysteme. Bernsteinsäureanhydrid lieferte mit Hydrinden (+ AlCl₃) in der Hauptsache γ -Keto- γ -5-hydrindyl-n-buttersäure (F. 123—124°), die bei der Red. nach CLEMMENSEN γ -5-Hydrindyl-n-buttersäure (F. 56°) ergab. Aus letzterer wurde durch Cyclisierung mit 85%ig. H₂SO₄ 6,7-Cyclopenteno-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (Kp._g 167°) erhalten, das nach CLEMMENSEN zum 6,7-Cyclopenteno-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (Kp._g 125—126°) reduziert wurde. Durch Dehydrierung mit Se bei 300—340° entstand aus diesem 2,3-Cyclopentenonaphthalin (5,6-Benzhydrinden), F. 94°; Pikrat, goldgelbe Nadeln, F. 120—121°. (Current Sci. 5. 133. Sept. 1936. Calcutta, Presidency College.) SCHICKE.

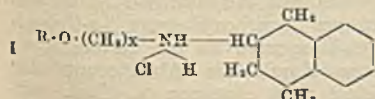
J. Suszko und M. Wdowicki, *Über Naphthalylmalonsäureester und peri-Naphthindandioncarbonsäureester*. Vff. haben durch Umsetzung von 1 Mol. Naphthalylchlorid mit 2 Moll. Na-Malonester nicht den erwarteten Naphthalylmalonester, sondern einen Naphthalylmonomalonester erhalten, welchem Formel I oder II zukommen kann, je nachdem man das Naphthalylchlorid als asymm. oder symm. gebaut auffaßt. Vff. entscheiden sich für Formel I, weil für den Phthalylmalonester die asymm. Formel sichergestellt ist; außerdem läßt nur Formel I die leichte Wiederabspaltbarkeit des Malonesterrestes verstehen. — Während Ester I von verd. Säuren nicht angegriffen wird, wird er von konz. H₂SO₄ unter CO₂-Abspaltung in einen gelben Ester C₁₈H₁₂O₄ umgewandelt, welcher zu einer Säure C₁₄H₈O₄ verseift werden kann. Dieser Ester kann nicht der durch einfache Eliminierung einer Estergruppe gebildete Ester III sein, denn er löst sich in verd. Alkalien u. wird daraus durch Säuren unverändert zurückgewonnen. Demnach dürfte der Ester IV, ein Deriv. des bekannten peri-Naphthindandions, vorliegen (in der Enolform in Alkali l.). Es ist Vff. bisher nicht gelungen, diese Stammsubstanz durch Decarboxylierung der freien Säure zu erhalten, weil dabei weitgehende Zers. eintrat. Die Beständigkeit dieser Säure gegenüber der sehr labilen Indandioncarbonsäure ist auffallend.



Versuche. Naphthalylmalonsäurediäthylester (I), C₁₉H₁₆O₆. 35 g Malonester in 500 ccm Bzl. mit 4,54 g Na umgesetzt, 25 g Naphthalylchlorid zugefügt, nach mehreren Stdn. filtriert u. stark eingengt, kristallinen Nd. in Aceton aufgenommen, vom Naphthalsäureanhydrid filtriert, Aceton abdest. Aus A.-wenig W. Nadeln, F. 143°. 17 g. Durch Kochen des I in A. mit 5%ig. KOH entsteht Naphthalsäureanhydrid. I wird durch 5%ig. wss. Lauge in der Kälte fast nicht, beim Kochen schnell gel.; Säure fällt Naphthalsäure aus. Durch Erhitzen des I in A. mit konz. NH₄OH entsteht Naphthalimid (aus Chlf. oder A., F. 303°). — *peri-Naphthindandioncarbonsäurediäthylester* (IV), C₁₆H₁₂O₄. I unter Eiskühlung tropfenweise mit konz. H₂SO₄ versetzt, bis keine CO₂-Entw. mehr erfolgte, mit Eiswasser verd. Aus Aceton-wenig W. gelbe Nadeln, F. 139—140°. — *Freie Säure*, C₁₄H₈O₄. IV in 5%ig. KOH gel., etwas 50%ig. KOH zugefügt, 1 Stde. gekocht (orange-gelber Nd.), nach Abkühlen mit verd. HCl angesäuert. Aus Bzl. oder Aceton gelbe Nadeln, ab 200° dunkel, F. 268—269° (Zers.). (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1936. 293—98. Mai/Juni. Poznań, Univ.) LINDENBAUM.

Harold W. Coles und William A. Lott, *Lokalanästhetica mit der blutdrucksteigernden ac-Tetrahydro- β -naphthylamingruppe*. Die Vasokonstriktionswrkg. der ac-Tetrahydro- β -naphthylamingruppe wird benützt, um neue Therapeutica (I) zu synthetisieren, indem ein Aminwasserstoff der Base durch eine Alkyl- oder eine Arylgruppe mit alkoh. oder phenol. Oxygruppe substituiert wird; durch Veresterung der Oxygruppe soll eine räumliche Trennung von Stickstoff u. Säurerest eintreten, so daß die vaso-

konstriktor. u. pyret. Wrkg. des Amins nicht umgekehrt wird. Die pharmakolog. Unters., vorgenommen von H. A. Holaday u. Mitarbeitern, bestätigt diese Erwartungen nicht; auf das Kaninchenauge hatten die Verb. keine mydriat. Wrkg.; intracutane oder subcutane Injektion erzeugte am Meerschweinchen kein Erblassen des Gewebes. Die Verb. wirkten nicht reizend; kymograph. Aufzeichnungen ihrer Wrkg. auf den Blutdruck ergaben einen plötzlichen Abfall mit starker Störung des Pulses. Zur prakt. Verwendung scheinen sie nicht geeignet.



X = 2 oder 3 R = Säurerest

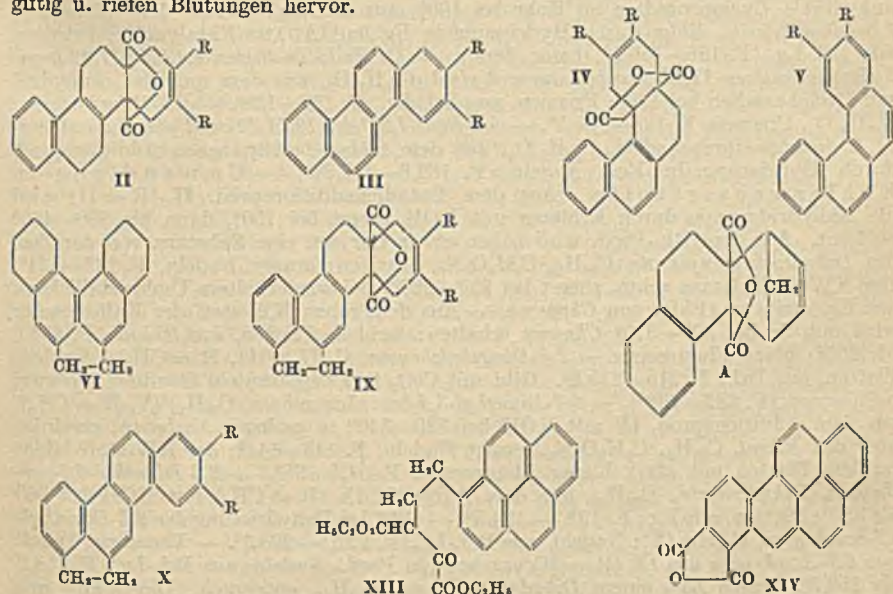
Versuche. β -(*ac*-Tetrahydro- β -naphthylamino)-äthanolchlorhydrat, C₁₂H₁₈NOCl, aus 2 Mol *ac*-Tetrahydro- β -naphthylamin u. Äthylchlorhydrin in Xylol im N₂-Strom; 3 Stdn. auf 110° erhitzen; nach dem Erkalten Ä. zufügen; durch das Filtrat HCl leiten; Nd. aus Propanol Krystalle, F. 183,8—184,8 (korr.). γ -(*ac*-Tetrahydro- β -naphthylamino)-propanolchlorhydrat, C₁₃H₂₀NOCl, analog dem vorigen mit Trimethylenchlorhydrin; F. 161°. — Die Esterchlorhydrate (I) werden dargestellt aus den Alkoholen u. 1,5 Äquivalenten Säurechlorid; Nd. aus Methanol u. Propanol krystallisieren. Die Capron-, Propion- u. Furylacrylsäureester bilden Harze, die nicht gereinigt werden konnten. Aus dem Rk.-Prod. mit *p*-Toluolsulfonylchlorid ist das Halogen mit AgNO₃ nicht mehr fällbar. Die Nitroester werden mit Eisen u. Salzsäure reduziert. *p*-Nitrobenzoesäure- γ -(*ac*-tetrahydro- β -naphthylamino)-propanolesterchlorhydrat, F. 228—229°. — *m*-Nitrobenzoesäureesterchlorhydrat, F. 173,4—177,4°. — Benzoesäureesterchlorhydrat, F. 195,6°. — Zimtsäureesterchlorhydrat, F. 204,8—206,8° (Zers.). — *p*-Chlorbenzoesäureesterchlorhydrat, F. 188,8—189,8°. — β -Phenylpropionsäureesterchlorhydrat, F. 95°. — Benzoesäure- β -(*ac*-tetrahydro- β -naphthylamino)-äthanolsterchlorhydrat, F. 214,9°. — *m*-Nitrobenzoesäureesterchlorhydrat, F. 216—217°. — Zimtsäureesterchlorhydrat, F. 194 bis 195,8°. — *p*-Chlorbenzoesäureesterchlorhydrat, F. 219—220°. — *p*-Nitrobenzoesäureesterchlorhydrat, F. 236,2°. — *o*-Nitrobenzoesäureesterchlorhydrat, F. 232—233°. — *p*-Jodbenzoesäureesterchlorhydrat, F. 232°. — Phthalsäureesterchlorhydrat, F. 185—186°. — *m*-Aminobenzoessäure- β -(*ac*-tetrahydro- β -naphthylamino)-äthanolsterdichlorhydrat, F. 205—206°. — *p*-Aminobenzoessäureesterdichlorhydrat, F. 223,3°. — *o*-Aminobenzoessäureesterdichlorhydrat, F. 150°. — Benzoesäure- β -(*ac*-tetrahydro- β -naphthylamino)-äthanolstersulfat, C₂₈H₄₄N₂O₈S, F. 216—218°. — Benzoesäure- γ -(*ac*-tetrahydro- β -naphthylamino)-propanolesterpikrat, C₂₀H₂₃NO₂, C₆H₃O₂N₃, F. 83—86°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1936. 9/10. 1936. Brooklyn, N. Y., Mellon Institut of Industrial Research.) HÄN.

L. F. Fieser, Mary Fieser, E. B. Hershberg, H. L. Holmes und M. S. Newman, *Synthese von Substanzen mit möglicher physiologischer Wirksamkeit*. Die von FIESER u. HERSHBERG (C. 1936. I. 1010 u. früher) entwickelte Methode zur Synthese von Phenanthren- u. Hydrophenanthrendicarbonsäureanhydriden wurde zur Darst. von Oxy- u. Methoxyderiv. angewendet, die wegen ihrer möglichen östrogenen Aktivität von Interesse waren. — Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit 1-Methoxynaphthalin gab ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Synthese von 9-Methoxyphenanthren-1,2-dicarbonsäureanhydrid, F. 249—250° (korr.), durch Red., Kondensation des Esters mit Oxalester, Ringschluß u. Dehydrierung. — Pläne zur Darst. des 7-substituierten Isomeren wurden nach Erscheinen der Arbeit von COHEN u. a. (C. 1936. I. 3842) aufgegeben. — Das 6-Methoxy- u. 6,7-Dimethoxyderiv. von Octahydrophenanthren-11,12-dicarbonsäureanhydrid wurde aus Butadien u. den ungesätt. Anhydriden aus Anisol u. Veratrol + Bernsteinsäureanhydrid, Red., Esterkondensation u. Ringschluß erhalten. — Die Ester wurden nach Hydrierung der akt. Äthylenbindung demethyliert. — 6-Methyl-7-oxyoctahydrophenanthren-11,12-dicarbonsäureanhydrid (F. 134,5—135,5°, korr.) wurde ähnlich aus γ -3-Methyl-4-methoxyphenylbuttersäure dargestellt. — Als weitere Annäherung an die Östronstruktur wurde das Anhydrid von Phenanthren-1,2-dicarbonsäure durch Kondensation des Dimethylesters mit Äthylacetat in das 1',3'-Diketo-1,2-cyclopentenophenanthren umgewandelt. Ähnlich wurde 1',3'-Diketo-3,4-cyclopentenophenanthren (F. 201,4—202°, korr.) erhalten. — 2,3-Dimethyl-6,7-acechrysen u. 6,7-Dimethyl-3,4-benzphenanthren (vgl. nachst. Ref.) haben krebserregende Wrkg. — Im Zusammenhang mit diesem Problem wurde 5,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen (F. 147—147,5°, korr.; Pikrat, F. 173,7—174,2°, korr.) zum Vergleich mit Cholanthren synthetisiert. Die Methode bestand in Rk. von *o*-Tolylmagnesiumbromid mit Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid unter Bldg. einer Ketsäure, die bei der Decarboxylierung β -*o*-Tolyl-naphthalin gab, Anlagerung des Methyl-GRIGNARD-Reagens an die Ketogruppe des Ketoesters, Red. des resultierenden Lactons durch die Abänderung der CLEMMENSEN-Methode durch MARTIN, Ringschluß zum Anthron u. Red. mit Zn u. Alkali. — Durch eine der DIELS-ALDER-Addition an cycl. ungesätt. Anhydride analoge Rk. wurde ein Hydrophenanthrenderiv. zugänglich gemacht, das im Zusammenhang mit dem Morphimproblem von Interesse ist. Butadien u. 2,3-Dimethylbutadien wurden an 3,4-Dihydro-1-naphthoesäureester addiert; nach Hydrolyse entsteht 5,8,9,10,13,14-Hexahydrophenanthren-13-carbonsäure (Morphinzählung), F. 137 bis 137,5° (korr.) bzw. das 6,7-Dimethylderiv., F. 162—162,5° (korr.). — Diese geben bei der Dehydrierung Phenanthren u. 2,3-Dimethylphenanthren. — Um eine engere Annäherung an die Morphinstruktur zu erhalten, wurde eine Synthese der erforderlichen

Ausgangsmaterialien entwickelt: durch Säurehydrolyse von α -Oxalyl- γ -phenylbuttersäureäthylester wird α -Keto- δ -phenylvaleriansäure (F. 61—62°) erhalten; der Ester gibt durch Ringschluß 3,4-Dihydro-1-naphthoesäure. Weiter wurde u. a. das 3-Methoxyderiv. der Hydrophenanthrenmonocarbonsäure erhalten. (Science, New York. [N. S.] 83. 558. 5/6. 1936. Harvard Univ.)

BUSCH.

L. F. Fieser, M. Fieser und E. B. Hershberg, *Die Synthese von Phenanthren- und Hydrophenanthrenderivaten*. III. Kohlenwasserstoffe der Chrysen-, Acechrysen- und 3,4-Benzphenanthrenreihe; 1,2-Benzpyrenderivate. (II. vgl. C. 1936. I. 1010.) Vom Naphthalin, Acenaphthen u. Pyren sich ableitende γ -Arylbuttersäureester können durch Kondensation mit Oxalester u. Ringschluß in ungesätt. Dicarbonsäureanhydride der Phenanthren-, Acephenanthren-, Aceanthren- u. 1,2-Benzpyrenreihe umgewandelt werden. — Die Ausbeuten sind gewöhnlich gut, u. die Prodd. können ohne Schwierigkeit aromatisiert werden; auch können sie in sehr guter Ausbeute in Dienadditionsprodd. umgewandelt werden. — Die Umwandlung der Dienadditionsprodd. in aromat. KW-stoffe ist wenig befriedigend, die Resultate sind verschieden. Während Chrysen u. 2,3-Dimethylchrysen leicht nach dieser Methode erhalten werden können, waren Verss., KW-stoffe der 3,4-Benzphenanthren- u. 6,7-Acechrysenreihe darzustellen, nur zum Teil erfolgreich, u. dann mit schlechten Ausbeuten. — Das Anhydrid XIV wurde von M. J. SHEAR auf carcinogene Aktivität untersucht; es erzeugte in 7 Monaten keine Tumoren; die Dinatrium- u. Dikaliumsalze der entsprechenden Säure waren für Mäuse giftig u. riefen Blutungen hervor.



Versuche. (Alle FF. sind korr.) Darst. der Anhydride. 3,4-Dihydro-8,9-acephenanthren-1,2-dicarbonsäureanhydrid, C₁₈H₁₂O₃; aus γ -3-Acenaphthylbuttersäureäthylester, Kp._{0,5} 188—191°, durch Kondensation mit Äthylal in Ggw. von K-Äthylat u. Ringschluß durch 80°/ig. H₂SO₄ bei 70—80°; orange Nadeln, aus Bzl., schm. beim Erhitzen von 25° ab im Glasröhrchen von 220—240°; wird in Pyrex bei 220° weich, F. 230—232°; auf 222° vorgewärmtem Bad schm. es bei dieser Temp.; in Quarz F. 229 bis 232° bei vorherigem Erweichen. — α -Oxalyl- γ -3-acenaphthylbuttersäurediäthylester, C₂₂H₂₄O₅, wurde beim Stehenlassen des öligen Kondensationsprod. isoliert; Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 83—85°. — 3,4-Dihydro-8,9-acephenanthren-1,2-dicarbonsäurediäthylester, C₂₂H₂₂O₄, wird mit obigem Anhydrid zusammen erhalten beim Ringschluß mit Eg. + 82°/ig. H₂SO₄ bei 70—80°; gelbe Platten, aus Bzl.-Lg., F. 140,2—140,6°. Gibt mit alkoh. Alkali u. Erhitzen mit konz. HCl + Eg. das Anhydrid. — 3,4-Dihydro-5,10-aceanthren-1,2-dicarbonsäureanhydrid, C₁₈H₁₂O₃, Bldg. analog aus γ -1-Acenaphthylbuttersäuremethylester, Kp.₈ 223—226°; das Anhydrid bildet orangefarbene Nadeln, aus Bzl., F. 276—277°. — 1',2'-Dihydro-1,2-benzpyren-3',4'-dicarbonsäureanhydrid, C₂₂H₁₂O₃,

Bldg. durch Esterkondensation aus γ -1-Pyrenylbuttersäureäthylester u. Ringschluß mittels 80%ig. H_2SO_4 bei 80–90°; orange Nadeln, aus Tetrachloräthan, F. 338 bis 340° (Zers.). — γ -1-Pyrenylbuttersäure gibt mit A. + HCl den öligen Äthylester, Kp.₁ 245–247° (unkorr.); strohfarbene Prismen, aus Lg., F. 48,5–49°. — *Methylester*, farblose Nadeln, aus Hexan, F. 51,5–52°. — Beide Ester geben mit alkoh. KOH die γ -1-Pyrenylbuttersäure; farblose Platten, aus Eg., F. 190–190,5°. — α -Oxalyl- γ -1-pyrenylbuttersäurediäthylester, $C_{28}H_{24}O_5$ (XIII), cremefarbene Nadeln, aus Bzl.-Lg., F. 106–107°. — 1,2-Benzpyren-3',4'-dicarbonsäureanhydrid, $C_{22}H_{10}O_3$ (XIV), aus der Dihydroverb. in Chinolin + S bei Siedetemp.; permanganatrote Prismen, nach der Sublimation im Vakuum, orange; orangebraune Prismen, aus Pyridin, F. 380–382°. — Das Anhydrid gibt in Pyridin mit KOH oder NaOH-Lsg. die entsprechenden Salze; ihre wss. Lsgg. zeigen starke blaue Fluorescenz. — Die DIELS-ALDER-Rk. Die früher (l. c.) mitgeteilte Darst. von Additionsprod. der Typen II u. IV in Dioxanlsgg. wurde durch Erhöhen der Temp. (160–180°) verbessert. — 1,4,11,12,13,14-Hexahydrochrysen-13,14-dicarbonsäureanhydrid, $C_{20}H_{16}O_3$ (II, R = H); farblose Mikrokristalle, aus Bzl.-Lg., F. 143,5–144°. — 1,4,11,12,13,14-Hexahydro-6,7-acechrysen-13,14-dicarbonsäureanhydrid, $C_{20}H_{16}O_3$ (IX, R = H); farblose Nadeln, aus Bzl.-Lg., F. 189–189,3°. — 2,3-Dimethylderiv., $C_{24}H_{22}O_3$ (IX, R = CH₃), Prismen, F. 187,5–188°. — 1,4-Endomethylen-1,4,9,10,11,12-hexahydrophenanthren-11,12-dicarbonsäureanhydrid, $C_{17}H_{14}O_3$ (A), aus 1,2-Dihydronaphthalin-3,4-dicarbonsäureanhydrid + Cyclopentadien im Rohr bei 100°; aus Bzl.-Lg., F. 158–159° (Zers.). — 2,3-Dihydroderiv., Bldg. durch Hydrierung in Eg. mit ADAMS-Katalysator; Prismen, aus Bzl.-Lg., F. 156–156,5° (keine Zers.). — 1,4-Endodimethylen-1,4,9,10,11,12-hexahydrophenanthren-11,12-dicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{16}O_3$, aus dem ungesätt. Anhydrid mit Cyclohexadien bei 100°; Prismen, aus Bzl.-Lg., F. 137–138°. — 2,3-Dihydroderiv., $C_{18}H_{18}O_3$, Prismen, F. 135–135,5°. — 5,6-Benz-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthren-11,12-dicarbonsäureanhydrid, $C_{20}H_{18}O_3$, aus dem früher beschriebenen Additionsprod. durch Hydrierung in Eg.; Nadeln, F. 182,8–183,2°. — Umwandlung in Kohlenwasserstoffe. Aus dem Butadienadditionsprod. II (R = H) wird die Anhydridgruppe durch Erhitzen mit KOH zuerst bei 150°, dann bis 380–400° entfernt. Aus dem Rk.-Prod. wird neben etwas Chrysen eine Substanz von der Zus. des Dihydrochrysenpikrats, $C_{18}H_{14} \cdot C_6H_5O_2N_3$, erhalten; orange Nadeln, F. 142–144°. Der KW-stoff daraus schm. zuerst bei 223–226°; bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eg. steigt er (Bldg. von Chrysen). — Aus dem rohen KW-stoff der Kalischmelze wird mit Se bei 300–310° Chrysen erhalten; farblose Platten, aus Toluol, F. 254,5 bis 255°; blaue Fluorescenz. — 2,3-Dimethylchrysen, $C_{20}H_{16}$ (III, R = CH₃); farblose Platten, aus Bzl., F. 215–215,3°. Gibt mit CrO₃ in Essigsäure ein Gemisch von zwei o-Chinonen (F. 222–232°). — 6,7-Dimethyl-3,4-benzphenanthren, $C_{20}H_{16}$ (V, R = CH₃), aus dem Additionsprod. IV mit KOH bei 330–340° in geringer Ausbeute; gereinigt über das Pikrat, $C_{20}H_{16} \cdot C_6H_5O_2N_3$, orange Nadeln, F. 143–144°; der KW-stoff bildet farblose Platten mit stark blauer Fluorescenz, F. 94,5–95°. — 2,3-Dimethyl-6,7-acechrysen, Dihydroderiv., $C_{22}H_{20}$, aus dem Anhydrid IX (R = CH₃) mit KOH bei 360 bis 380°; Platten, aus Eg., F. 193,5–194,5°. — Gibt bei Dehydrierung das 2,3-Dimethyl-6,7-acechrysen, $C_{22}H_{18}$ (X); Nadeln, aus Bzl.-Lg., F. 222,6–223,1°. — Verss. zur Darst. von 6,7-Acechrysen aus IX (R = H) ergaben ein Prod., Nadeln, aus Bzl.-Lg., F. 153,2 bis 153,5°, dessen Zus. einem Dihydroacechrysen, $C_{20}H_{16}$, entsprach. Dieses gibt mit Se oder S bei 300–310° eine Substanz, gelbe Nadeln, aus Bzl.-Lg., F. 181–182°, die fast dieselbe Zus. wie das Ausgangsmaterial hat. — 5,6-Tetramethylen-1,2,3,4-tetrahydro-8,9-acephenanthren, $C_{20}H_{22}$ (VI), aus 5,6-Tetramethylen-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-8,9-acephenanthren durch Hydrierung bei 3000 lb Druck mit Adkinskatalysator Nr. 37 KAF in A. bei 200° (Verss. von E. L. Martin); Nadeln, aus A., F. 148,6–149,0°. Bei verschiedenen Dehydrierungsverss. erfolgte Zers. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1463–68. 5/8. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

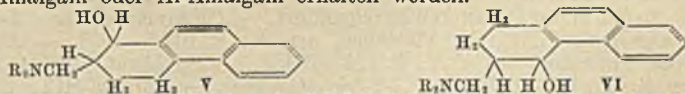
BUSCH.

Jacob van de Kamp und Erich Mosettig, Untersuchungen in der Phenanthrenreihe. XI. Propanolamine des Typs $C_{14}H_9CHOHCH_2CH_2NR_2$. (X. vgl. C. 1936. II. 2907.) Eine Reihe von Aminoketonen, $C_{14}H_9COCH_2CH_2NR_2$ (NR_2 = Dimethylamino-, Diäthylamino-, Piperidino- u. Tetrahydroisochinolino-gruppe) wird nach MANNICH u. a. (C. 1923. I. 338 u. früher) aus 2-, 3- u. 9-Acetylphenanthren dargestellt u. durch katalyt. Hydrierung in die entsprechenden Aminoalkohole, $C_{14}H_9CHOHCH_2CH_2NR_2$ übergeführt. An diesen Verb. soll das pharmakolog. Resultat der Verlängerung der C-Kette der Aminoalkohole der Phenanthrenreihe untersucht werden.

Versuche. Die Aminoketone werden aus dem Acetylphenanthren + Paraformaldehyd + sek. Aminhydrochlorid in sd. Isoamylalkohol erhalten u. als Hydrochloride in 50–70%ig. A. mit Pt-Oxyd als Katalysator reduziert. — In 2 Fällen, in denen die freien Aminoketone reduziert wurden, nämlich beim 3-Dimethylaminoketon u. 9-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinoketon wurden zwei Mol H absorbiert, beim 2-Dimethylaminoketon fast 3 Mol H. Die Red. des 3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinoketon wurde sowohl durch Hydrierung der freien Base in 95%ig. A. als auch des Hydrochlorids in 60%ig. A. mit guten Resultaten durchgeführt. — *Phenanthrenenderiv.*: 2-3-Dimethylamino-1-oxopropyl-, C₁₉H₁₉ON; Plättchen, aus A., F. 104,5–105°. — *Hydrochlorid*, C₁₉H₂₀ONCl; Plättchen, aus A.-Ä., F. 193–193,5°. — *Perchlorat*, C₁₉H₂₀O₄NCl; Plättchen, aus A., F. 167–167,5°. — 3-3-Dimethylamino-1-oxopropyl-HCl, C₁₉H₂₀ONCl; Nadeln, aus A.-Ä., F. 177,5–178°. — *Pikrat*, C₂₅H₂₂O₈N₄; gelbe Nadeln, aus A., F. 175,5 bis 176°. — 9-3-Dimethylamino-1-oxopropyl-HCl, C₁₉H₂₀ONCl; Plättchen, aus A.-Ä., F. 171–171,5°. — *Pikrat*, C₂₅H₂₂O₈N₄; gelbe Blätter, aus A., F. 175–175,5°. — 2-3-Diäthylamino-1-oxopropyl-HCl, C₂₁H₂₄ONCl; Plättchen, aus A., F. 167–167,5°. — 3-3-Diäthylamino-1-oxopropyl-HCl, C₂₁H₂₄ONCl; Blätter, aus A.-Ä., F. 155,5–156°. — *Pikrat*, C₂₇H₂₆O₈N₄; gelbe Prismen, aus A., F. 108–109°. — 9-3-Diäthylamino-1-oxopropyl-HCl, C₂₁H₂₄ONCl; Blättchen, aus A.-Ae., F. 135–136°. — *Salicylat*, C₂₆H₂₉O₄N; Prismen, aus A.-Ä., F. 113–113,5°. — 2-3-Piperidino-1-oxopropyl-, C₂₂H₂₃ON; Plättchen, aus A.-PAe., F. 88,5–89°. — *Hydrochlorid*, C₂₂H₂₄ONCl; Plättchen, aus W., F. 220–220,5°. — 3-3-Piperidino-1-oxopropyl-HCl, C₂₂H₂₄ONCl; Plättchen, aus W., F. 201–201,5°. — *Pikrat*, C₂₈H₂₆O₈N₄; gelbe Blättchen, aus A., F. 162,5–163,5°. — 9-3-Piperidino-1-oxopropyl-HCl, C₂₂H₂₄ONCl; Prismen, aus A.-Ä., F. 184–185°. — *Pikrat*, C₂₈H₂₆O₈N₄; gelbe Plättchen, aus A., F. 138–139°. — 2-3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino-1-oxopropyl-, C₂₆H₂₃ON; Blättchen, aus A., F. 133,5–134°. — *Hydrochlorid*, C₂₆H₂₄ONCl; Prismen, aus A., F. 208–209°. — 3-3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino-1-oxopropyl-, C₂₆H₂₃ON; Prismen, aus CHCl₃-Ä., F. 118,5–119°. — *Hydrochlorid*, C₂₆H₂₄ONCl; Nadeln, aus A., F. 219–220°. — 9-3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino-1-oxopropyl-HCl, C₂₆H₂₄ONCl; Nadeln, aus A., F. 228,5–229°. — 2-3-Dimethylamino-1-oxo-n-propyl-, C₁₉H₂₁ON; Plättchen, dest. bei 100°/0,01 mm, F. 97,5–98°. — *Pikrat*, C₂₅H₂₄O₈N₄; gelbe Blätter, aus A., F. 156–157°. — 2-3-Dimethylamino-1-benzyloxy-n-propyl-HCl, C₂₆H₂₀O₂NCl; Nadeln, aus A.-Ä., F. 219–219,5°. — 3-3-Dimethylamino-1-oxo-n-propyl-, C₁₉H₂₁ON; dest. bei 100°/0,01 mm; Nadeln, F. 99–100°. — 9-3-Dimethylamino-1-oxo-n-propyl-, C₁₉H₂₁ON; farbloses Öl; dest. bei 130°/0,01 mm. — *Perchlorat*, C₁₉H₂₂O₅NCl; Blättchen, aus A.-Ä., F. 142,5–143°. — *Pikrat*, C₂₅H₂₄O₈N₄; gelbe Prismen, aus A., F. 167,5–168°. — 2-3-Diäthylamino-1-oxo-n-propyl-, C₂₁H₂₅ON; Prismen, F. 91–92°; dest. bei 100°/0,01 mm. — 2-3-Diäthylamino-1-benzyloxy-n-propyl-HCl, C₂₆H₃₀O₂NCl; Prismen, aus A.-Ä., F. 166–167°. — 3-3-Diäthylamino-1-oxo-n-propyl-, C₂₁H₂₅ON; farblose Fl., dest. bei 100°/0,1 mm. — *Hydrochlorid*, C₂₁H₂₆ONCl; Prismen, aus A.-Ä., F. 141–143°. — 9-3-Diäthylamino-1-oxo-n-propyl-, C₂₁H₂₅ON; farbloses Öl, dest. bei 100°/0,01 mm. — 2-3-Piperidino-1-oxo-n-propyl-, C₂₂H₂₅ON; Stäbchen, F. 128–128,5°; dest. bei 130°/0,01 mm. — *Hydrochlorid*, C₂₂H₂₆ONCl; Prismen, aus A., F. 184–185°. — 3-3-Piperidino-1-oxo-n-propyl-, C₂₂H₂₅ON; farblose Fl., dest. bei 130°/0,01 mm. — *Hydrochlorid*, C₂₂H₂₆ONCl; Plättchen, aus A.-Ä., F. 185–185,5°. — 3-3-Piperidino-1-acetoxy-n-propyl-HCl, C₂₁H₂₅O₂NCl; Blättchen, aus A.-Ä., F. 237,5 bis 238°. — 9-3-Piperidino-1-oxo-n-propyl-, C₂₂H₂₅ON; Prismen, F. 126–126,5°, sublimiert bei 100°/0,01 mm. — *Pikrat*, C₂₈H₂₈O₈N₄; gelbe Prismen, aus A., F. 193,5–194°. — 2-3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino-1-oxo-n-propyl-, C₂₆H₂₅ON; Prismen aus A., F. 132,5 bis 133°. — *Hydrochlorid*, C₂₆H₂₆ONCl; Plättchen, aus A.-Ä., F. 212,5–213°. — 3-3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino-1-oxo-n-propyl-, C₂₆H₂₅ON; Plättchen, aus A., F. 117 bis 117,5°. — *Hydrochlorid*, C₂₆H₂₆ONCl; Plättchen, aus A., F. 208–208,5°. — 9-3-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolino-1-oxo-n-propyl-, C₂₆H₂₅ON; farbloses Öl, dest. bei 130°/0,01 mm. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1568–70. 10/9. 1936. Virginia, Univ.) BUSCH.

Alfred Burger und Erich Mosettig, Untersuchungen in der Phenanthrenreihe. XII. Aminoalkohole, die sich vom 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren ableiten. (XI. vgl. vorst. Ref.) Die Synthese der Aminoalkohole V u. VI, wird durch Kondensation von 1-bzw. 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren mit Paraformaldehyd u. den Hydrochloriden von Dimethylamin, Diäthylamin, Piperidin u. 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin in sd. Isoamylalkohol u. folgende katalyt. Hydrierung der resultierenden Aminoketone als Hydrochloride in 90%ig. A. mit Pt-Oxyd als Katalysator durchgeführt. — Bei der Red. der Aminoketone zu den Aminoalkoholen wird nur eine der möglichen diastereo-

meren Formen erhalten. — Zwei der Aminoalkohole (V u. VI, NR₂ = Diäthylamino- u. Tetrahydroisochinolinogruppe) spalten bei dem Acetylierungsvers. leicht W. ab. Das resultierende ungesätt. Amin kann leicht katalyt. reduziert werden. — Die Aminoalkohole sollen bezüglich ihrer physiol. Wrkg. mit der ihrer nächst niedrigen Homologen untersucht werden. — Die 1- u. 4-Tetanthrenone sind geeignete Ausgangsmaterialien zur Synthese von 1- u. 4-Aminotetanthrenen, die durch Red. der entsprechenden Ketoxime mit Na-Amalgam oder Al-Amalgam erhalten werden.

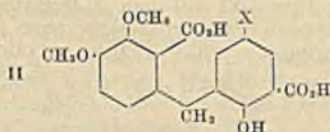
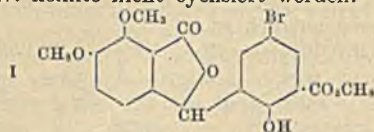


Versuche. 1,2-Dihydro-3-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinomethylphenanthren.

C₂₄H₂₃N, aus 4-Oxy-3-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinomethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren, mit Essigsäureanhydrid + Pyridin oder mit alkoh. HCl; aus verd. A., F. 81—82°. — Hydrochlorid, C₂₄H₂₃NCl; aus A.-Ä., F. 227—228°; absorbiert mit Pt-Oxyd katalysator leicht ein Mol H. — 3,4-Dihydro-2-diäthylaminomethylphenanthren, aus 1-Keto-2-diäthylaminomethyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, nach Absorption von 1 Mol H u. Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder alkoh. HCl; aus A.-Ä., F. 231—232°. — Hydrochlorid, C₁₉H₂₁NCl; aus A.-Ä., F. 231—232°. Absorbiert bei katalyt. Red. leicht ein Mol H. — 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-derivate: 1-Keto-2-dimethylaminomethyl-, C₁₇H₁₉ON; Blätter, aus PAe., F. 66—82°. — Hydrochlorid, C₁₇H₂₀ONCl; aus A., F. 199 bis 200°. — 1-Keto-2-diäthylaminomethyl-, C₁₉H₂₃ON; Blättchen, aus PAe., F. 60—61°. — Hydrochlorid, C₁₉H₂₄ONCl; aus A.-Ä., F. 137—138°. — Pikrat, C₂₅H₂₆O₈N₄; gelb, aus A., F. 163—164°. — 1-Keto-2-piperidinomethyl-, C₂₀H₂₃ON; Blättchen oder Nadeln, aus CH₃OH, F. 97—98°. — Hydrochlorid, C₂₀H₂₄ONCl, aus A.-Ä., F. 170—220°. — 1-Keto-2-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinomethyl-, C₂₄H₂₃ON; Nadeln, aus CH₃OH, F. 121 bis 123°. — Hydrochlorid, C₂₄H₂₃ONCl; Blättchen, aus A.-Ä., F. 148—150°. — 4-Keto-3-dimethylaminomethyl-HCl, C₁₇H₂₀ONCl; Blättchen, aus A., F. 178—179°. — 4-Keto-3-diäthylaminomethyl-HCl, C₁₉H₂₄ONCl; aus A.-Ä., F. 153—154°. — Pikrat, C₂₅H₂₆O₈N₄; gelb, aus A., F. 149—151°. — 4-Keto-3-piperidinomethyl-, C₂₀H₂₃ON; gelbe Blättchen, aus verd. Aceton, F. 106—107°. — Perchlorat, C₂₈H₂₄O₈NCl; aus A., F. 163—164°. — 4-Keto-3-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinomethyl-HCl, C₂₄H₂₃ONCl; Prismen, aus A.-Ä., F. 159—161°. — 1-Oxy-2-dimethylaminomethyl-, C₁₇H₁₉ON; aus CH₃OH, F. 146 bis 147°. — Hydrochlorid, C₁₇H₂₀ONCl; aus A.-Ä., F. 236°. — 1-Oxy-2-piperidinomethyl-, C₂₀H₂₃ON; Nadeln, aus CH₃OH, F. 133—134,5°. — Hydrochlorid, C₂₀H₂₃ONCl; Nadeln, aus A.-Ä., F. 227—228°. — 1-Oxy-2-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinomethyl-, C₂₄H₂₃ON; aus A., F. 159—160°. — Hydrochlorid, C₂₄H₂₃ONCl; aus A.-Ä., F. 217°. — 4-Oxy-3-dimethylaminomethyl-HCl, C₁₇H₂₀ONCl; aus A.-Ä., F. 186—187°. — 4-Acetoxy-3-dimethylaminomethyl-HCl, C₁₉H₂₄O₂NCl; aus A.-Ä., F. 200°. — 4-Oxy-3-diäthylaminomethyl-HCl, C₁₉H₂₆ONCl; aus A.-Ä., F. 172—173°. — Pikrat, C₂₅H₂₈O₈N₄; gelb, aus A., F. 177—179°. — 4-Oxy-3-piperidinomethyl-HCl, C₂₀H₂₆ONCl; aus Aceton, F. 178—179°. — 4-Oxy-3-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinomethyl-, C₂₄H₂₃ON; aus verd. CH₃OH, F. 149,5—151°. — Hydrochlorid, C₂₄H₂₆ONCl, aus A.-Ä., F. 181—182°. — 1-Aminotetanthren, C₁₄H₁₅N, aus Tetanthrenonoxim (vgl. SCHROETER u. a., C. 1929. I. 202) mit 2,5⁰/₁₀g. Na-Amalgam in A. + Essigsäure (oder mit Al-Amalgam in Ä.; F. 61—63°. — Hydrochlorid, C₁₄H₁₆NCl; aus A. + Ä., F. 256—257°. — Benzal-1-amino-C₂₁H₁₉N; aus A., F. 103—105°. — 1-Methylamino-HCl, C₁₅H₁₈NCl, aus A.-Ä., F. 258°. — Hydrojodid, C₁₅H₁₉NJ; aus A., F. 243°. — 1-Dimethylamino-HCl, C₁₆H₂₀NCl; aus dem primären Amin + CH₃J u. Na-Acetat bei 100°; aus A.-Ä., F. 216°. — Pikrat, C₂₂H₂₂O₇N₄; gelb, aus A., F. 177—178°. — 4-Amino-HCl, C₁₄H₁₆NCl, aus dem 4-Tetanthrenonoxim mit Al-Amalgam in Ä.; aus A.-Ä., F. 267—268°. — 4-Dimethylamino-HCl, C₁₆H₂₀NCl; aus A.-Ä., F. 202°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1570—72. 10/9. 1936. Virginia, Univ.) Bu.

P. C. Mitter und Tanima Sen-Gupta, Untersuchungen in der Anthrachinonreihe. Versuche, Anthrachinoncarbonsäuren vom Morindontypus zu synthetisieren. (Vgl. C. 1929. I. 1691.) Vff. haben zuerst die 1-Oxy-2-methoxyanthrachinon-6-carbonsäure durch Oxydation des l. c. beschriebenen 1-Acetoxy-2-methoxy-6-methylanthrachinons mit CrO₃ u. Entacetylierung des Rk.-Prod. synthetisiert. Sie bildet rote, seidige Nadeln, F. 195°. — Um sodann die 1,2,5-Trioxanthrachinon-6-carbonsäure zu synthetisieren, haben sich Vff. eines ganz ähnlichen Verf. bedient, wie es JACOBSON u. ADAMS (C. 1925. I. 1075) für die Synthese eines Morindonderiv. beschrieben haben. Über das Phthalid I wurde die Säure II (X = H) dargestellt u. versucht, diese zum entsprechenden Anthon

zu cyclisieren. Aber von k. H₂SO₄ wurde sie nicht angegriffen, u. h. H₂SO₄ wirkte sulfonierend; auch Verss. mit P₂O₅ waren erfolglos. Um die Sulfonierung (vermutlich in p zum OH) zu verhindern, wurde die Säure bromiert (X = Br); aber auch das Bromderiv. konnte nicht cyclisiert werden.



Versuche. 5,6-Dimethoxy-2-[2'-oxy-3'-carbomethoxy-5'-bromphenyl]-phthalid(I), C₁₈H₁₅O₇Br. 5 g 5-Bromsalicylsäuremethylester u. 3,6 g Opiansäure mit 13 cem 85%ig. H₂SO₄ gründlich verrieben, 2 Tage stehen gelassen, mit W. gefällt. Aus Eg., F. 215°. Acetylderiv., C₂₀H₁₇O₈Br, aus Eg., F. 210°. — 5,6-Dimethoxy-2-[2'-oxy-3'-carbomethoxy-5'-bromphenyl]-phthalid, C₁₇H₁₃O₇Br. I mit 10%ig. KOH 3 Stdn. gekocht, verd. u. mit HCl gefällt. Aus Eg., F. 253°. — 5,6-Dimethoxy-2-[2'-oxy-3'-carboxybenzyl]-benzoesäure (II, X = H), C₁₇H₁₆O₇. 5 g I, 17 g Zn-Staub u. 100 cem 10%ig. NaOH 15 Stdn. unter Rühren gekocht, Filtrat mit konz. HCl gefällt, Nd. aus 10%ig. Sodalsg. + HCl umgefällt. Aus verd. Eg., F. 225°. — 5'-Bromderiv. (II, X = Br), C₁₇H₁₅O₇Br. In Eg.-Lsg. mit Br über Nacht stehen gelassen, mit W. gefällt. Aus Eg., F. 210°. (J. Indian chem. Soc. 13. 447—49. Juli 1936. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

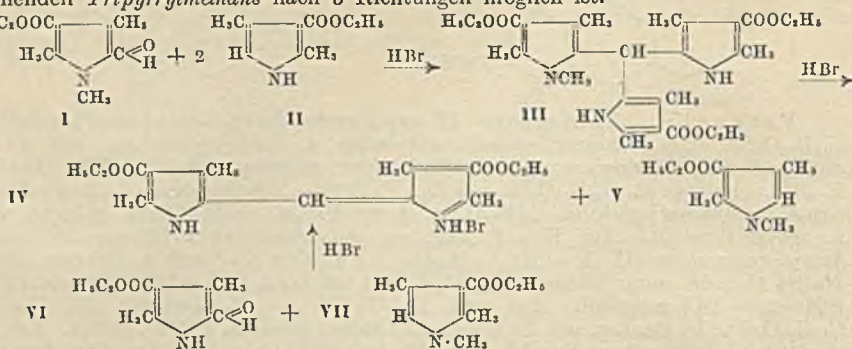
Roland Scholl, Zur Frage der Konstitution des Benzoylformoins. Die früher (C. 1936. I. 3506) für die freien Benzoylformoine u. ihre Monoalkyläther empfohlene furanoid Lactol- bzw. Lactolätherformel wurde bereits von BLATT (C. 1935. II. 1875) aufgestellt. — Zu der Arbeit von KARRER u. LITWAN (C. 1936. II. 1719) wird bemerkt, daß Vf. die En-diol-Formel der Formoine nicht „für unmöglich“, sondern „nicht für wahrscheinlich“ gehalten habe. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2288. 7/10. 1936. Dresden, Techn. Hochschule.) BUSCH.

Alsoth H. Corwin und Wm. M. Quattlebaum jr., Studien in der Pyrrolreihe. I. Darstellung einiger N-Methylpyrrole. Zur Verwirklichung neuer Pyrrmethen- u. Porphyrinomerien (vgl. nachst. Ref.) stellen Vff. eine Reihe von N-Methylpyrrolen her sowie ein N-dimethyliertes Pyrrmethan.

Versuche. 1,2,4-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol, durch Umsetzung des I-Na-Salzes von 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrols mit Dimethylsulfat, C₁₃H₁₉O₄N, aus Methanol umkrystallisiert, F. 113—114°. — 1,4-Dimethyl-2-formyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol, durch Erhitzen von 5 g 2-Formyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol mit 1,1 g KOH u. 2,5 cem Dimethylsulfat in CH₃OH (11 cem) auf 50° oder durch Chlorierung von 1,2,4-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol mit SO₂Cl₂ in Eg. bei 60°; C₁₃H₁₇O₃N, F. 93°. — 1,2,4-Trimethyl-3-carboxy-5-carbäthoxyppyrol, C₁₁H₁₅O₄N, F. 192° u. Zers., ergibt in der 3-fachen Menge Glycerin erhitzt, 1,2,4-Trimethyl-5-carbäthoxyppyrol, C₁₀H₁₅O₂N, F. 47°. — 1,2,4-Trimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrol, C₁₂H₁₇O₃N, F. 62°. — 1,2,4-Trimethyl-3-äthylpyrrol, C₉H₁₅N, Kp.₂₃ 93°. — 1,3,5,1',3',5'-Hexamethyl-4,4'-diäthyl-2,2'-dipyrrolmethan, Darst. durch Erwärmen von N-Methylkryptopyrrol mit 40%ig. Formalinslg. u. A., aus Methanol farblose Krystalle, F. 106°, C₁₂H₃₀N₂. — N-Methylmethyläthylmaleinimid, durch Oxydation von 1,2,4-Trimethyl-3-äthylpyrrol mit CrO₃ in 20%ig. H₂SO₄ (ebenso aus dem oben genannten Methan), farbloses Öl, Kp. 215—220°. — 1,2,4-Trimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxyppyrol, durch Hydrierung von 1,2,4-Trimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrol mit RANEYS Katalysator, oder durch Methylierung von 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxyppyrol, C₁₂H₁₉O₂N, Kp.₂ 120—125°. — 4,3',5'-Trimethyl-3,5,4'-tricarbäthoxy-2,2'-dipyrrolmethan, C₂₁H₂₇O₆N₂Cl, Darst. durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. von 2,5 g 4-Methyl-2-formyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol u. 1,67 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol in 175 cem trockenem A., glänzende gelbe Nadeln, Sinterung bei 120°. — 1,2,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-carboxypyrrrol, C₁₁H₁₅O₄N, daraus 1,2,4-Trimethyl-3-carbäthoxyppyrol durch Decarboxylierung C₁₀H₁₅O₂N, F. 62°. — 1,3,5,1',3',5'-Hexamethyl-4,4'-dicarbäthoxy-2,2'-dipyrrolmethan, C₂₁H₃₀O₄N₂, Darst. aus 1,2,4-Trimethyl-3-carbäthoxyppyrol u. Formalinslg., F. 151—152° (Hydrochlorid). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1081—85. 7/7. 1936. Baltimore.) SEIDEL.

Alsoth H. Corwin und John S. Andrews, Studien in der Pyrrolreihe. II. Der Mechanismus der Aldehydsynthese von Dipyrrolmethenen. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. beweisen an einigen Beispielen die PILOTYSche Annahme, daß bei der Dipyrrolmethensynthese Tripyrrolmethane als Zwischenprodd. auftreten können. Bei der Umsetzung

I—V wurde eine quantitative Ausbeute erzielt, wenn 2 Mol von Pyrrol II auf 1 Mol *N*-Methylpyrrolaldehyd (I) angewandt wurden. Es wurde auch das intermediär gebildete *Trippyrylmethan* (III) isoliert u. nachträglich mit wss. HBr gespalten. Die Umsetzung von *Pyrrol VI* mit dem *N*-Methylpyrrol (VII) hat ergeben, daß die Spaltung des entstehenden *Trippyrylmethans* nach 3 Richtungen möglich ist.



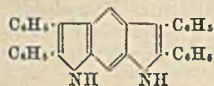
Versuche. 1,2,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol (I) durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol mit Dimethylsulfat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, F. 97°. — 1,2,4,2',4',2'',4''-Heptamethyl-3,3',3''-tricarbäthoxytripyrylmethan (III), $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N}_3$, aus Methanol farbloses Prod. F. 177°; mit wss. gesätt. HBr-Lsg. Spaltung in IV u. V. — 2,4,1',2',4',1'',2'',4''-Octamethyl-3,3',3''-tricarbäthoxytripyrylmethan, $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{N}_3$, durch Kondensation von 1 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol u. 1,85 g 1,2,4-Trimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol bei 150° mit KHSO_4 als Katalysator, aus A.-W. umkristallisiert, F. 147—148°; mit gesätt. HBr-Lsg. Spaltung in das PILOTYSche Methen: 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxydipyrylmethen, rote Nadeln, katalyt. zum Methan reduziert, F. 230°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1086—90. 7/7. 1936. Baltimore.) SIEDEL.

Alfred Treibs. Synthesen von Pyrrolen mit angegliedertem isocyclischem Ring. (Vgl. C. 1935. II. 692.) Ausgehend von Cyclohexenpseudonitrosit (I) u. Acetessigester wurde unter den Bedingungen der KNORRSchen Pyrrolsynthese 2-Methyl-3-carbäthoxy-Bz-tetrahydrindol (II) erhalten u. Octahydrophenazin als Nebenprod. Auch aus Diisnitrosocyclohexanon u. Acetessigester wurde dasselbe Prod. gewonnen. — Umsetzung von Dimethylglyoxim u. Acetessigester unter den Bedingungen der KNORRSchen Synthese führte zu 2,3,5-Trimethyl-4-carbäthoxy-5-cyclopentenopyrrol. — Aus Cyclopentenpseudonitrosit wurden entsprechend 2-Methyl-3-carbäthoxy-4,5-cyclopentenopyrrol u. Dicyclopentenopyrazin erhalten. Mittels modifizierter HANTZSCHscher oder BENARYScher Synthese konnte Cyclohexanon mit Chloracetaldehyd u. NH_3 zum Bz-Tetrahydrindol umgesetzt werden. Aus Chlorcyclohexanon, Acetessigester u. NH_3 wurde auf neuem u. präparativ bequemstem Wege 2-Methyl-3-carbäthoxy-Bz-tetrahydrindol (I) dargestellt. Aus Chlorcyclohexanon, Oxalessigester u. NH_3 entstand der Bz-Tetrahydrindol-2,3-dicarbon säuremonäthylester, bei dessen Verseifung die α -Carboxylgruppe decarboxyliert wird. — Nach dem Verh. sind die Bz-Tetrahydrindole u. ihre Homologen den Pyrrolhomologen einzureihen, auch die Cyclopentenopyrrole.

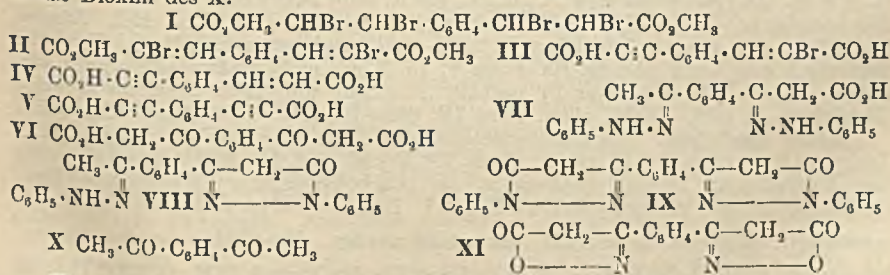
Versuche. 2-Methyl-3-carbäthoxy-Bz-tetrahydrindol (II), aus Eg. umkristallisiert, F. 133°. — 2,3,5-Trimethyl-4-carbäthoxy-5-cyclopentenopyrrol, aus A. umkristallisiert, F. 103 bis bis 105°. — Cyclopentenpseudonitrosit, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, aus Cyclopenten in A. unter Einleiten von nitrosen Gasen, F. 69 bis 70°. — 2-Methyl-3-carbäthoxy-4,5-cyclopentenopyrrol, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, im Va-

kuum sublimiert, weiße Krystalle, F. 146°. — Dicyclopentenopyrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$, sublimiert, lange Nadeln, F. 88—89°. — Bz-Tetrahydrindol, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$, durch Erhitzen von Bz-Tetrahydrindolcarbonsäure mit Seesand auf 210°, sublimiert bei 102°/12 mm, F. 55°. — Bz-Tetrahydrindolcarbäthoxycarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, aus A. Nadeln, F. 212°. — Bz-Tetrahydrindolcarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, durch Verseifung des vorgenannten Esters, aus Aceton Blättchen, F. 201°. Äthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, durch Sublimation im Vakuum gereinigt, F. 78°. (Liebigs Ann. Chem. 524. 285—94. 4/9. 1936. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

Paul Ruggli und Charles Petitjean, *Benzodipyrrole*. IV. Ringschluß mit einem *m*-Phenylendihydrizon. 24. Mitt. über Stickstoff-Heterocyklen. (III. vgl. C. 1936. I. 4571; 23. vgl. C. 1936. II. 791.) Vff. zeigen an einem Beispiel, daß man auch mittels der FISCHERschen Indolsynthese zu Derivv. des lin. *m*-Benzodipyrrols gelangen kann. Als Ausgangsmaterial diente das von WIELAND u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 2990) beschriebene *m*-Phenylendihydrazin. Die Darst. des erforderlichen *Hydrazinpyrosulfits* wurde verbessert: In Gemisch von 20 g N₂H₄-Hydrat u. 10 ccm W. 1 Stde. kräftig SO₂ eingeleitet, 100 ccm A. zugefügt u. im Kältegemisch gekühlt. 39 g weiße Kristallmasse, hygroskop. — *Bisdesoxybenzoin-m-phenylendihydrizon*, C₂₄H₃₀N₄ = C₆H₄[NH·N:C(C₆H₅)·CH₂·C₆H₅]₂^{1,3}. 1. *m*-Phenylendihydrazin u. Desoxybenzoin in A. 1/2 Stde. gekocht, Nd. nach Stehen im Eisschrank abgesaugt. 2. Nach SCHOUTISSEN (C. 1935. I. 2974 u. früher) dargestelltes *m*-Phenylendihydrazinchlorostannat in W. gel., Na-Acetat u. alkoh. Lsg. von Desoxybenzoin zugegeben u. 4 Stdn. geschüttelt. Aus Essigester + h. A. Nadelchen, F. 164°. — 2,3,5,6-Tetraphenyl-lin. *m*-benzodipyrrol (nebenst.). Durch Verschmelzen des vorigen mit ZnCl₂ entstanden nur Harze. Der Ringschluß gelang aber wie folgt: 2 g in 20 ccm absol. A. suspendiert, 1 g konz. H₂SO₄ zugesetzt, 5 Min. auf W.-Bad gekocht, Nd. nach Erkalten abgesaugt. 1,1 g. Aus Xylol, F. 279°, ident. mit einem nach JAPP u. MELDRUM (J. chem. Soc. London 75 [1899]. 1044) dargestellten Präparat. (Helv. chim. Acta 19. 928—30. 1/10. 1936.) LINDENBAUM.



Paul Ruggli und Alfred Staub, *Über m-Phenylendipropionsäure und m-Diacetylbenzol*. 25. Mitt. über Stickstoff-Heterocyklen. (24. vgl. vorst. Ref.) *m*-Phenylendiacrylsäure (diese vgl. 23. Mitt. u. früher) bildet zwar ein *Tetrabromid*, aber dieses ist sehr unbeständig. Daher haben Vff. für ihre weiteren Verss. das *Tetrabromid des Dimethylesters* (I) verwendet. Dieses spaltet unter der Wrkg. von A.-Pyridin im wesentlichen 2 HBr ab u. liefert II; daneben entstehen ölige Prodd., welche sich aber durch Alkali in die Säure V überführen lassen. Letztere erhält man besser durch Einw. von KOH auf die sd. alkoh. Lsg. des I unter geeigneten Bedingungen. Die ersten beiden Moll. HBr werden momentan abgespalten (II); dann folgen langsamer die Verseifung des Esters u. die Abspaltung der anderen beiden HBr-Moll. Als Zwischenprodd. wurden die II entsprechende Säure u. III rein isoliert. Auch Säure IV scheint in geringer Menge zu entstehen; sie wurde in Form von *m-Acetylzimtsäure* (Addition von H₂O u. Abspaltung von CO₂) nachgewiesen. — V u. ihr Ester werden durch konz. H₂SO₄ zur Säure VI u. deren Ester hydratisiert. V spaltet als 2-fache β-Ketonsäure leicht 2 CO₂ ab u. geht in X über, welches dem Acetophenon u. dem schon bekannten *p*-Diacetylbenzol ähnlich ist. Das Dioxim, Dihydrizon usw. des X entstehen auch, wenn man die betreffenden Agenzien auf VI einwirken läßt, indem sich freiwillig CO₂ abspaltet. Läßt man aber Phenylhydrazin unter milden Bedingungen mit VI reagieren, so bilden sich neben vorwiegend X-Deriv. die Verbb. VII bzw. VIII. Der VI-Ester reagiert mit Phenylhydrazin unter Bldg. von IX, welches auch aus dem V-Ester durch Addition u. Ringschluß erhalten wird, während die freie V mit Phenylhydrazin nur ein stabiles Salz bildet. — Mit Semicarbazid liefert VI bei 0° teilweise ihr eigenes Disemicarbazon u. teilweise das des X, bei Raumtemp. nur das letztere. Mit NH₂OH entstehen nebeneinander XI u. das Dioxim des X.



Versuche. *m*-Phenylendiacrylsäuretetabromid. Beste Darst. in k. Essigester. Weißes Pulver, F. 225—227°. — *Tetrabromid des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters* (I), C₁₄H₁₄O₄Br₄. 50 g Ester in 250 ccm Essigester teils gel., teils suspendiert, 70 g Br eingetropft, Lsg. mit W. u. Disulfidlg. bis zur Entfärbung geschüttelt, stark eingengt,

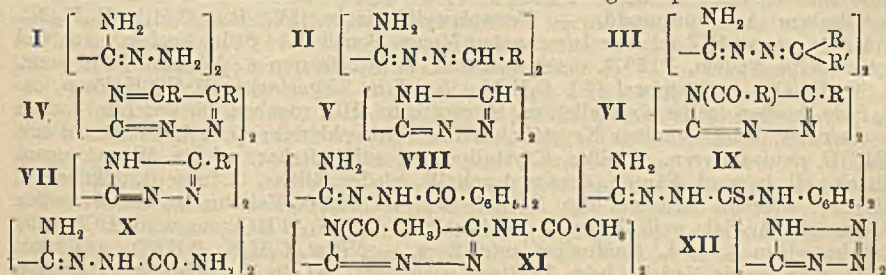
1229

Krystalle mit etwas A. gewaschen. Aus A., F. 146°. — *m*-Phenylendi-[bromacrylsäuremethylester] (II), C₁₄H₁₂O₄Br₂. 10 g I mit 30 ccm A. u. 10 ccm Pyridin 3 Stdn. gekocht, in verd. HCl gegossen, ausgeäthert, mit HCl u. KHCO₃ gewaschen usw. Gelbliches Öl, nach 3 Monaten teilweise krystallisiert. Aus A., F. 87°. — *m*-Phenylendipropiolsäure (V), C₁₂H₈O₄. In die sd. Lsg. von 50 g I in 500—750 ccm A. nach Zusatz von etwas Phenolphthalein zunächst 9,9 g KOH (in A.) im Maße des Verbrauchs eingerührt, vom KBr filtriert, langsam weitere 19,8 g KOH zugegeben, auf 50 ccm eingengt, Gemisch von KBr u. K-Salz der V abgesaugt; Rest aus der eingeeengten Mutterlauge. Salzgemisch in h. W. gel., mit HCl angesäuert, Gemisch von Säure u. K-Salz wieder in h. W. gel. u. HCl-Überschuß zugesetzt. Aus W. oder verd. A. haardünne Nadeln, F. 209°. Mit sd. CH₃OH-H₂SO₄ der Dimethylester, C₁₄H₁₀O₄, aus A., F. 93°. Diäthylester, F. 56°. — Zwischenprodd.: I wie oben in 3 Stufen mit je 2 Moll. KOH behandelt, die Salzndd. in W. gel. u. mit verd. HCl fraktioniert gefällt. Außer V wurden erhalten: *m*-Phenylendi-[bromacrylsäure] (nach II), C₁₂H₈O₄Br₂, aus A. Nadelchen, F. 215°. Phenylen-1-propioläure-3-[bromacrylsäure] (III), C₁₂H₈O₄Br₂, 2 H₂O, Blättchen, F. 67°, durch Erhitzen auf W.-Bad wasserfrei, aus absol. A. Nadelchen, F. 161°.

Isophthaloyldiessigsäure (VI), C₁₂H₁₀O₆. 5 g V (oder Gemisch mit ihrem K-Salz) bei Raumtemp. in 75 ccm konz. H₂SO₄ eingerührt, nach Stehen über Nacht in Eiswasser gegossen. Nach Trocknen auf Ton für weitere Zwecke genügend rein; nach Umfällen aus eiskalter verd. Sodalslg. u. Trocknen im Exsiccator F. 116° unter CO₂-Entw. Ist trocken ziemlich beständig, verliert aber in feuchtem Zustand leicht CO₂, in W. bei 60°, in A. schon bei 45°. In A. mit FeCl₃ dunkelviolett. — Dimethylester, C₁₄H₁₄O₆. V-Ester bei -10° in konz. H₂SO₄ eingetragen, 4 Stdn. bei -5° stehen gelassen, auf Eis gegossen, Öl ausgeäthert usw. Aus Essigester Nadeln, F. 68°, l. in NaOH oder Soda (als Enol), durch Säure wieder fällbar. In A. mit FeCl₃ violett. — *m*-Acetylbenzoylessigsäuredi-[phenylhydrazon] (VII), C₂₂H₂₂O₂N₄. Aus VI in A. mit Phenylhydrazin bei 0° (12 Stdn.). Aus Toluol gelbliche Krystalle, F. 210°, l. in verd. Soda u. konz. HCl. Filtrat entwickelt beim Erwärmen auf Raumtemp. CO₂ u. scheidet das X-Di-[phenylhydrazon] aus. — 3-[*m*-Acetylphenyl]-1-phenylpyrazolon-(5)-phenylhydrazon (VIII), C₂₂H₂₀ON₄. Wie vorst., aber gleich bei Raumtemp. Ausbeute 10%. Aus A. weiße Blättchen, F. 230—232° (Zers.), unl. in Soda, l. in w. verd. NaOH u. k. konz. HCl. Aus dem Filtrat unter CO₂-Entw. 60% X-Deriv. — *m*-Phenylen-3,3'-di-[1-phenylpyrazolon-(5)] (IX), C₂₄H₁₈O₂N₄. Durch kurzes Kochen des VI- oder V-Dimethylesters in A. mit Phenylhydrazin. Nach Umfällen aus NaOH aus A., F. 263°. — Di-[phenylhydrazin]-salz der V, C₂₄H₂₂O₄N₄. Darst. in A. Aus A., F. 166°. — VI-Disemicarbazon, C₁₄H₁₆O₆N₆. In A. mit Semicarbazidslg. bei 0° (12 Stdn.); Nd. mit Sodalslg. verriebe, Filtrat mit Säure gefällt. F. 232°. In Soda unl. Anteil ist das X-Deriv., welches auch aus dem VI-Deriv. durch Erwärmen mit Lösungsmm. unter CO₂-Verlust entsteht. — *m*-Phenylen-3,3'-diisoxazolone (XI), C₁₅H₈O₂N₂. Aus VI u. NH₂OH-Hydrochlorid in A. bei 0°; nach 1 Stde. etwas verd. HCl zugesetzt u. eingeeengt. Krystalle, F. 190° bei raschem Erhitzen, sonst erst bei ca. 230° verkohlend, ll. in Soda. In A. mit FeCl₃ dunkle, schmutzige Färbung. Aus der Mutterlauge das X-Dioxim. — *m*-Diacetylbenzol (X), C₁₀H₁₀O₂. 1 g VI mit 40 ccm 10%/ig. H₂SO₄ bis zur beendeten CO₂-Entw. auf W.-Bad erhitzt; beim Kühlen auf -10° Ausfall weißer Nadeln. Aus wss. A., F. 32°, unzers. destillierbar, wl. in k., zl. in h. W. Di-[phenylhydrazon], C₂₂H₂₂N₄, aus A. gelbe Nadelchen, F. 115°, zersetzlich. Disemicarbazon, C₁₂H₁₆O₂N₆, weißes Pulver, F. 238—240°, l. in konz. HCl. Dioxim, C₁₀H₁₂O₂N₂, aus A. weiße Nadelchen, F. 204°. — *m*-Acetylzimtsäure, C₁₁H₁₀O₃. Krystallisiert vor X aus, wenn man die Rk.-Folge V, VI, X mit nicht umkrystallisierter V vornimmt, welche offenbar etwas IV enthält. Aus Soda umgefällt, dann aus A. weiße Nadelchen, F. 128°. (Helv. chim. Acta 19. 962—72. 1/10. 1936. Basel, Univ.) LB.

Georg Dedichen, Über Oxalhydrazidin und einige heterocyclische Ringkomplexe. Die von CURTIUS u. Vf. (J. prakt. Chem. [N. F.] 50. 253. 52. 272) durch Anlagerung von Hydrazin an Dicyan erhaltene u. als „Carbohydrazimin“ beschriebene Verb. C₂H₅N₅ besitzt sehr wahrscheinlich die Konst. I. Denn erstens kann sie auch aus Rubeanwasserstoff, [H₂N·C: S]₂, u. N₂H₄ dargestellt werden. Ihre Bldg. aus Oxaldiiminoäthyläther, [NH: C·OC₂H₅]₂, u. N₂H₄ scheint für die Formel [NH: C·NH·NH₂]₂ zu sprechen, aber es ist wahrscheinlich, daß sich das N₂H₄ zuerst an die Bindung C: N anlagert. Wenn die Verb. eine Hydrazogruppe enthielte, sollte sie zu einer Azoverb. oxydierbar sein, was aber nicht der Fall ist. Ferner kondensiert sich die Verb. mit Glyoxal u. α-Diketonen zum Bistriazin u. dessen Derivv. (IV, R = H, Alkyl oder

Aryl). Alle Tatsachen werden durch Formel I zwanglos erklärt. Vf. bezeichnet die Verb. als *Oxalhydrazidin*. — I ist eine ziemlich starke zweisäurige Base u. bildet mit Säuren wohl charakterisierte Salze, welche in W. mit saurer Rk. ll. sind. Mit Aldchyden u. Ketonen (auch Acetessigester u. ähnlichen Verbb., sowie Brenztraubensäure) kondensiert sich I zu Verb. von den allgemeinen Formeln II u. III. Diese sind viel beständiger als I selbst u. wirken auch nicht so stark reduzierend wie I; die bas. Eig. sind stark abgeschwächt oder ganz verschwunden; durch sd. Säuren werden die Verb. wieder in die Komponenten gespalten. — Schon RINMAN (Ber. dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 1194) hat gefunden, daß I durch sd. H·CO₂H in das *Bistriazol* (V) umgewandelt wird. Vf. hat die Rk. wiederholt. Das eigentliche Rk.-Prod. ist N-Formyl-V; es wird durch sd. HCl zu V hydrolysiert. Die Homologen (VII) wurden durch Kochen des I mit Säureanhydriden erhalten; die zuerst gebildeten N-Acylderivv. (VI) wurden isoliert. Durch Benzoylierung des I in alkal. Lsg. entsteht VIII, welches sich zu VII (R = C₆H₅) dehydratisieren läßt. Die Bistriazole sind zugleich schwache zweisäurige Basen (Salze leicht hydrolysierbar) u. sehr schwache Säuren (ll. in verd. Alkalien u. NH₄OH). Sie bilden mit Metallsalzen, besonders AgNO₃, wl. Additionsprodd. — I reagiert mit Phenylsöl sehr leicht unter Bldg. des Additionsprod. IX. Ein cycl. Prod. wurde nicht erhalten. — Auch mit Cyansäure bildet I nur das Additionsprod. X, dessen Dinitrat schon THIELE u. SCHLEUSSNER (Liebigs Ann. Chem. 295. 162) auf anderem Wege erhalten haben. X wird durch sd. Acetanhydrid in XI umgewandelt. — Mit HNO₂ reagiert I unter Bldg. des *Bistetrazols* (XII), welches sich wie eine ziemlich starke zweibas. Säure verhält u. wl., im trockenen Zustand äußerst explosive Metallsalze bildet. Die Alkalisalze sind ll. in W. u. auch weniger explosiv.



Versuche. *Oxalhydrazidin* (I), C₂H₈N₆, H₂O. 1. In Gemisch von 1 Teil N₂H₄-Hydrat u. 2 Teilen 50%ig. A. unter gutem Kühlen u. Schütteln mäßigen Strom von Dicyangas leiten, nach Abscheidung von Krystallen Einleiten unterbrechen, in Eis stehen lassen, Nd. absaugen u. mit 20%ig. A. waschen; aus der Mutterlauge durch erneutes Einleiten von (CN)₂ weitere, weniger reine Mengen. 2. Rubeanwasserstoff in 20%ig. A. suspendieren, auf W.-Bad unter Schütteln berechnete Menge N₂H₄-Hydrat eintropfen, nach Lsg. u. beendeter H₂S-Entw. abkühlen. 3. Durch kurzes Schütteln von Oxaldiiminoäthyläther mit N₂H₄-Hydrat (geringer Überschuß). Aus 20%ig. A. farblose Nadeln, F. gegen 180° beim Einführen in Bad von ca. 160°, sl. in h. W., wl. in A., sonst nl., trocken u. bei Luftabschluß haltbar, an der Luft gelb. Wss. Lsg. zers. sich beim Stehen unter Bldg. eines gelben Nd. Reduziert sehr stark k. ammoniakal. Ag-Lsg. u. w. FEHLINGSche Lsg. Wss. Lsg. entwickelt mit NaOCl-Lsg. sofort N; Oxalsäure nachweisbar. — *Hydrochlorid*, C₂H₈N₆, 2 HCl. Aus h. alkoh. wss. Lsg. des I mit h. starker HCl. Aus salzsaurom A. gelbliche Nadeln, welche sich beim Erhitzen aufblähen. — *Sulfat*, C₂H₈N₆, H₂SO₄. Aus h. alkoh. Lsg. mit verd. H₂SO₄. Weißes Krystallpulver, beim Erhitzen wie voriges. — *Nitrat*, C₂H₈N₆, 2 HNO₃. Analog mit Vorsicht. Perlmutterglänzende Blättchen, beim Erhitzen verpuffend. — *Oxalat*, C₂H₈N₆, C₂H₂O₄, weiße Blättchen. — Die wss. Lsg. des I gibt mit CuSO₄ blaugrünen Nd., mit HgCl₂, CdSO₄ u. AgNO₃ weiße Ndd., mit Pb-Salzen gelbe, mit Fe- u. Co-Salzen gelbe bis rote Färbungen. Analysiert wurden: C₂H₈N₆, 2 AgNO₃, etwas über 100% verpuffend; C₂H₈N₆, 2 HgCl₂. Mit Ni-Salzen in ammoniakal. Lsg. gibt I intensive Blaufärbung; Rk. sehr empfindlich, noch positiv bei 1 Teil Ni in 3 000 000 Teilen W. — *Dibenzyliden-I* (nach II), C₁₆H₁₄N₆. I in A. mit Benzaldehyd u. etwas HCl einige Stdn. kochen. Aus A. bronzefarbige Blättchen, F. 218°. — *Disalicyliden-I*, C₁₆H₁₆O₂N₆, aus A. gelbe Nadeln, F. 220°, wl. in verd. Säuren, ll. in Alkalien, auch Carbonaten. Mit FeCl₃ tief rot. — *Dianisyliden-I*, C₁₈H₂₀O₂N₆, aus Essigester weißes Krystall-

pulver, F. 245° (Zers.). — *Diisopropyliden-I* (nach III), C₈H₁₆N₆. Aus I u. Aceton in sd. A. Weiße, perlmutterglänzende Blättchen; aus Essigester, F. 200°, ll. in verd. Säuren, durch NH₄OH wieder gefällt. — *Dibenzhydriliden-I*, C₂₈H₂₄N₆. Mit Benzophenon u. etwas HCl in sd. A. (3 Stdn.). Aus Chlf. u. A. hellgelbe Nadeln, F. 295°. — Verb. C₁₈H₂₀N₆ (nach III). Ebenso mit Acetophenon. Aus A. u. Chlf. gelblichweiße Nadeln, F. 215°. — Verb. C₁₄H₂₄O₄N₆ (nach III). I in CH₃OH mit Acetessigester mehrere Stdn. kochen, meisten CH₃OH abdest., erstarrten Rückstand abpressen. Aus 30%/ig. A. weiße Krystalle, F. 102°. — Verb. C₁₂H₂₀O₂N₆ (nach III). Mit Acetylaceton in sd. A. Gelbes Pulver; aus Bzl., F. 155°. — Verb. C₈H₁₂O₄N₆ (nach III). Mit Brenztraubensäure in schwach saurer Lsg. Aus W. fast farblos, feinkristallin, kein F., sl. in verd. Alkalien, aber auch in konz. Säuren. Bildet in W. wl. Metallsalze. *K-Salz*, bernsteingelbe, in W. ll. Krystalle. Wird durch w. konz. H₂SO₄ völlig zers. unter Bldg. von N₂H₄-Sulfat.

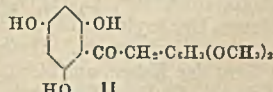
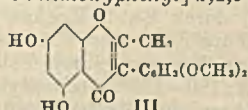
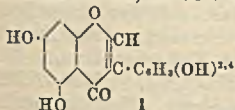
Bistriazin (IV, R = H), C₆H₄N₆. Schwach saure wss. Lsg. des I mit Glyoxal versetzen; erst Fluorescenz, später amorpher, gelber Nd., meist unl., etwas l. in starker H·CO₂H u. konz. H₂SO₄. Reinigung aus H·CO₂H + NH₄OH oder auch W. Sehr resistent gegen Oxydationsmittel. — *Tetramethylbistriazin* (IV, R = CH₃), C₁₀H₁₂N₆. I unter Kühlung mit der berechneten Menge Diacetyl versetzen; tief rote Lsg., dann krystallin erstarrend; absaugen, mit k. W. waschen. Aus wenig W. gelbliche Nadeln mit 2 H₂O, F. 166°, ll. in W., Säuren u. Alkalien. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen u. entfarbt sofort Bromwasser. Gibt in Chlf. mit CH₃·COCl ein rotgraues Prod. u. in W. oder A. mit AgNO₃ ein Additionsprod., aus W. oder 50%/ig. A. grün-gelbe Blätter, beim Erhitzen verkohlend oder verpuffend. Bildet auch mit anderen Metallsalzen Additionsprod. — *Tetraphenylbistriazin* (IV, R = C₆H₅), C₃₀H₂₀N₆. I in A. + etwas HCl mit der berechneten Menge Benzil 3—4 Stdn. kochen. Aus viel Toluol gelbe Nadeln, F. 297°, meist swl., unl. in W., Säuren u. Alkalien, ll. in konz. H₂SO₄-HNO₃. — *Bistriazol* (V), C₄H₄N₆. 5 g I in 35 g starker H·CO₂H lösen, ca. 1/3 Stde. kochen (gelbe Krystalle), ca. 20 ccm konz. HCl zugeben, bis zur Lsg. kochen u. einengen; beim Erkalten Kryställchen des Hydrochlorids; diese in W. lösen, mit NH₄OH neutralisieren. Weißes Krystallpulver, sublimierbar, wl. in W. u. organ. Mitteln, sl. in verd. Säuren, daraus durch W. wieder fällbar, ll. in verd. Alkalien u. NH₄OH; scheidet sich aus der NH₄OH-Lsg. im H₂SO₄-Vakuum in schneeweißen Nadeln ab. Ag-Salz weiß, käsig. — *Hydrochlorid*, C₄H₄N₆, 2 HCl, aus verd. HCl weiße Nadeln, wl. in A. u. Ä. Sublimiert unter Zers. — *Nitrat*, C₄H₄N₆, 2 HNO₃, aus verd. HNO₃ mkr. weiße Nadeln, beim Erhitzen verpuffend, wl. in W.; wird daher aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids durch HNO₃ gefällt. — *Diacetyl-I* (analog VIII). Lsg. des I in Eg. mit Acetanhydrid versetzen. Weiß, kein F. Geht beim Erhitzen unter W.-Abspaltung in VII (R = CH₃) über. — *Diacetyldimethylbistriazol* (VI, R = CH₃), C₁₀H₁₂O₂N₆. Durch 2-std. Kochen des I mit Acetanhydrid. Aus A. farblose, seidige Nadeln, F. 245° (Zers.). Wird durch sd. verd. Säuren oder Alkalien entacetyliert. — *Dimethylbistriazol* (VII, R = CH₃), C₆H₈N₆. Wie vorst.; nach erfolgter Lsg. kurz kochen, HCl zugeben u. weiter kochen, dann eindampfen, aus verd. HCl umlösen u. mit NH₄OH zerlegen. Weiße Krystalle, dem V völlig gleichend. — *Hydrochlorid*, C₆H₈N₆, 2 HCl, aus verd. HCl Krystalle. — *Dipropionyläthylbistriazol* (VI, R = C₂H₅), C₁₄H₂₀O₂N₆. Wie oben mit Propionsäureanhydrid. Aus A. seidige Nadeln, F. 192°, bei langsamem Erhitzen sublimierend. — *Diäthylbistriazol* (VII, R = C₂H₅), C₈H₁₂N₆. Voriges kurz mit HCl kochen u. mit NH₄OH neutralisieren. Aus A. weiße Krystalle, sublimierbar, zwl. in sd. W. u. NH₄OH. — *Hydrochlorid*, C₈H₁₂N₆, 2 HCl, aus verd. HCl Krystalle. — Verb. C₈H₁₂N₆, AgNO₃, weiß, unl. in NH₄OH, l. in HNO₃, am Licht schwarz. — *Dibutyryldipropylbistriazol* (VI, R = C₃H₇), C₁₈H₂₈O₂N₆. Mit Buttersäureanhydrid. F. 146°. — *Dipropylbistriazol* (VII, R = C₃H₇), C₁₀H₁₆N₆, den obigen gleichend. — *Dibenzoyl-I* (VIII), C₁₆H₁₆O₂N₆. Alkal. Lsg. des I mit der berechneten Menge C₆H₅·COCl schütteln, in A. gießen oder durch CO₂ fällen. Weiß, l. in Säuren u. Laugen, unl. in NH₄OH u. Carbonaten. — *Diphenylbistriazol* (VII, R = C₆H₅), C₁₆H₁₂N₆. 1. Durch Erhitzen des vorigen auf ca. 120°. 2. I mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf W.-Bad bis zur Lsg. erhitzen, mit HCl kochen. Benzoesäure abfiltrieren, Rest mit Ä. entfernen, wss. Lsg. einengen, Hydrochlorid zerlegen. Durch Vakuumsublimation weiße Krystalle, ohne F., unl. in Alkalien, etwas l. in W. Säuren.

Oxalidiamiddi-phenylthiosemicarbazon (IX), C₁₆H₁₈N₆S₂. I in verd. A. mit Phenylsulfenol erwärmen u. stehen lassen. Aus Eg. F. 288° (Zers.), meist wl. — *Oxalidamidisemicarbazon* (X), C₄H₁₀O₂N₈. 1 g I in 18 ccm n. HCl lösen, wss. Lsg. von 2 g K-Cyanat

zugeben, Nd. mit W., A. u. Ä. waschen. Fast weiß, amorph, genügend rein, aus viel W. winzige weiße Nadeln, welche sich beim Erhitzen zers., ll. in verd. Säuren, zl. in verd. Alkalien. Reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. — Nitrat. Lsg. in verd. HNO₃ einengen, Krystalle mit etwas A. waschen, abpressen, in A. suspendieren, mit wenig HNO₃ u. W. bis zur Lsg. kochen. Weiße Nadeln, F. 223—224° (Zers.). — *Diacetyl-diacetaminobistriazol* (XI), C₁₂H₁₄O₄N₈. Durch 4-std. Kochen des X mit Acetanhydrid; beim Erkalten Krystalle. Aus A. weiße, asbestähnliche Nadeln, F. 236° (Zers.), ll. in W. u. organ. Mitteln. Durch längeres Kochen mit verd. Säuren bilden sich unter völliger Entacetylierung Salze des Diaminobistriazols. — *Bistetrazol* (XII), C₂H₂N₈. 2 g I in 100 cem W. + 20 cem verd. HNO₃ lösen, konz. wss. Lsg. von 5,5 g AgNO₃ zugeben, bei 0° Lsg. von 2,5 g NaNO₂ eintropfen, weißen, käsigen Nd. absaugen, waschen, in w. W. suspendieren, mit H₂S zerlegen, Filtrat einengen. Weiße, seidige Nadeln, F. 254° unter Explosion, sll. in W., wl. in A. u. Aceton, sonst unl., beim Erhitzen verpuffend, durch Schlag detonierend. — *Cu-Salz*, C₂N₈Cu. In A. mit der berechneten Menge Cu-Acetat; mit W. säurefrei waschen. Blaugrüne Blätter, meist wl. — *Ba-Salz*, C₂N₈Ba, 2 H₂O. Wss. Lsg. mit 0,1-n. Barytlsg. u. Phthalein neutralisieren u. einengen. Weiße Nadeln, aus 50%_{ig}. A. umkrystallisierbar, beim Erhitzen verpuffend, durch Schlag nicht explodierend. — *NH₄-Salz*, C₂N₈(NH₄)₂. In starkem NH₄OH lösen, einengen, Nd. abpressen, in W. lösen, mit A.-Ä. fällen. Weißes Krystallpulver, beim Erhitzen verpuffend. (Avh. norsk. Vidensk.-Akad. Oslo. I. Mat.-nat. Kl. 1936. Nr. 5. 38 Seiten.)

LINDENBAUM.

P. C. Mitter und **S. S. Maitra**, *Studien in der Isoflavonreihe*. Die Konst. des *Cyanomacurins* ist noch nicht sicher festgestellt; eine Isoflavonformel (I) würde das chem. Verh. des Cyanomacurins ebensogut erklären wie die bisher aufgestellten Flavan- u. Flavanonformeln. Vff. versuchten einen Dimethyläther von I darzustellen. Es gelang zwar, 2,4-Dimethoxyphenylacetonitril mit Phloroglucin zu II zu kondensieren, doch war es nicht möglich, daraus den Dimethyläther von I zu erhalten. Das nach ALLAN u. ROBINSON (J. chem. Soc. London 125 [1924]. 2192) erhaltene Methylisoflavan III l. sich in konz. H₂SO₄ rötlich u. gibt mit FeCl₃ eine vorübergehende Violettfärbung, die nach einiger Zeit in Braun übergeht; beim Erwärmen mit verd. NaOH entsteht keine Blaufärbung. — *Azlacton*, C₁₈H₁₆O₄N, aus 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, Hippursäure, Na-Acetat u. Acetanhydrid beim Erhitzen. Gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 168°. *2,4-Dimethoxyphenylbrenztraubensäure*, C₁₁H₁₂O₅, beim Kochen des Azlactons mit 10%_{ig}. NaOH. Nadeln aus Eg., F. 156°, geht an der Luft in eine zähe M. über. *Oxim*, C₁₁H₁₃O₅N, Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 145° (Zers.). *2,4-Dimethoxyphenylacetonitril*, C₁₀H₁₁O₂N, aus dem Oxim u. Acetanhydrid auf dem Wasserbad. Nadeln aus A., F. 76°. *ω*-[2,4-Dimethoxyphenyl]-2,4,6-trioxyacetophenon, C₁₆H₁₆O₆ (II),



aus dem vorigen durch Einw. auf Phloroglucin u. ZnCl₂ in äth. HCl u. Kochen des Rk.-Prod. (rötlichorange Krystalle) mit W. Tafeln, F. 175°. Kondensiert sich nicht mit Äthylformiat + Na. Gibt mit Benzylchlorid u. K₂CO₃ in sd. Aceton das *Dibenzyl-deriv.*, C₃₀H₂₈O₆, Nadeln aus A. + Eg., F. 135°. *5,7-Diacetoxy-2',4'-dimethoxy-2-methylisoflavan*, C₂₂H₂₀O₈, aus II mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei 175—180°. Sandige Krystalle aus A., F. 204—205°. Liefert mit alkoh. KOH auf dem Wasserbad *5,7-Dioxy-2',4'-dimethoxy-2-methylisoflavan*, C₁₈H₁₆O₆ (III), sandige Krystalle, F. 213—214°. (J. Indian. chem. Soc. 13. 236—39. April 1936. Kalkutta, Univ. College of Science.) OG.

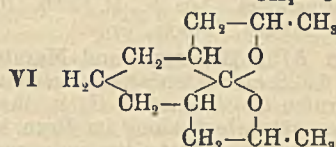
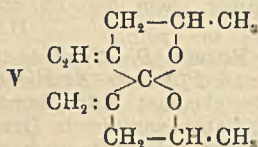
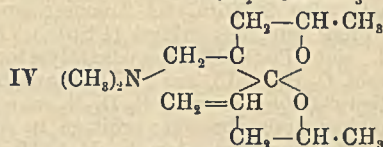
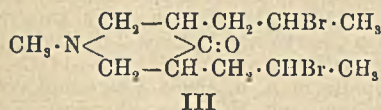
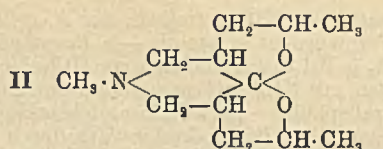
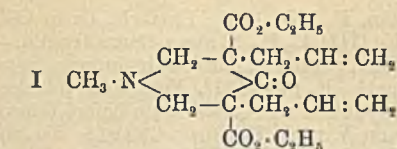
C. Mannich und **P. Schumann**, *Über 3,5-alkylierte 4-Oxopiperidine*. α,α' -Dialkylierte Acetondicarbonsäureester werden mit Formaldehyd u. freiem Methylamin bei gewöhnlicher Temp. zu 3,5-alkylierten 4-Oxopiperidindicarbonsäureestern kondensiert; andere Aldehyde sind nicht verwendbar. Durch Erhitzen mit 25%_{ig}. HCl werden aus den Estern durch Verseifung u. Decarboxylierung über die β -Ketosauren 3,5-substituierte Piperidone erhalten; bei dem allylsubstituierten Ester kommt es zur Bldg. eines Oxetonderiv. (vgl. folgendes Ref.). Die Substituenten in 3 u. 5 befinden sich stets in cis-Stellung. Die Piperidone sind fl. u. gut haltbar; durch erschöpfende Methylierung nach HOFMANN lassen sie sich n. abbauen.

Versuche. 1-Methyl-3,5(cis)-diäthyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbonsäurediäthylester, aus Diäthylacetondicarbonsäurediäthylester in A. + 2 Mol Formaldehyd in

35%ig. wss. Lsg. u. 1 Mol Methylamin, 2 Tage stehen, A. abdest., ansäuern, ausäthern; aus der salzsauren Lsg. mit K_2CO_3 die Base als hellbraunes Öl; mit Überchlorsäure *Perchlorat*, $C_{10}H_{22}O_5N$, $HClO_4$, aus Isopropylalkohol Nadeln, aus W. Prismen, F. 166°. Aus diesem die Base Kp.₁₃ 176°. *Chlorhydrat* aus Essigester, F. 147°. *Pikrat* F. 143°. *Jodmethylat*, $C_{17}H_{30}O_5NJ$, aus W. F. 164—165° (Zers.). — *1-Methyl-3,5(cis)-diäthyl-4-oxopiperidin*, aus obiger Base durch 8-std. Kochen mit HCl, ausäthern u. aus der sauren Lsg. die Base mit 50%ig. KOH fallen; Kp.₁₂ 97°. *Bromhydrat*, $C_{11}H_{19}ON$, HBr, aus Aceton F. 168—169°. *Hydrochlorid*, F. 133—135°. *Jodmethylat*, $C_{17}H_{32}ONJ$, aus Ä. F. 254° (Zers.). *Oxim*, $C_{10}H_{20}ON_2$, HCl, aus Isopropylalkohol F. 196°. — *1-Methyl-3,5(cis)-diäthyl-4-oxypiperidin, α -Form (ψ -Form)*, $C_{10}H_{21}ON$, aus dem bromwasserstoffsauren Salz der Ketobase in W. u. 3%ig. Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. unter Kühlung; aus dem Filtrat mit Carbonat die feste Base; aus PAe. Nadeln, F. 99°. *Hydrochlorid*, F. 188—189°. *Perchlorat*, aus Essigester Stäbchen, F. 154—156°. *Jodmethylat*, $C_{11}H_{21}ONJ$, aus Ä. F. 251—252,5°. *Benzoessäureester*, durch Erhitzen auf 100° mit der doppelten Menge Benzoylchlorid. *Benzoessäureesterjodmethylat*, $C_{18}H_{25}O_2NJ$, aus Aceton-Essigester Krystalle, F. 220° (210° sintern). *β -Form*, Mutterlauge der α -Form ausäthern; Kp.₁₃ 118—122°. *Jodmethylat*, $C_{11}H_{21}ONJ$, F. 250—251° (Misch.-F. mit α -Form: 243—244°). *Benzoessäureesterjodmethylat*, $C_{18}H_{25}O_2NJ$, F. 260°. — *1-Methyl-3,5(cis)-diallyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbon säurediäthylester (I)*, $C_{18}H_{27}O_5N$, ähnlich wie oben, Kp.₁₁ 183—184°. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{27}O_5N$, HCl, aus Aceton, F. 131°. — *1-Methyl-3,5-di- β -brompropyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbon säurediäthylester*, $C_{18}H_{29}O_5NBr_2$, HBr, aus vorigem u. HBr + Eg., 10 Tage bei Zimmertemp. stehen; eindampfen; aus Ä. F. 160°. — *1-Methyl-3,5(cis)-dipropyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbon säurediäthylester*, $C_{18}H_{27}O_5N$, durch Hydrierung von I in A. mit Platinoxid; Base dickes Öl, Kp.₁₂ 185—186°. *Hydrochlorid*, aus Aceton F. 138°. — *1-Methyl-3,5(cis)-dipropyl-4-oxopiperidin*, $C_{12}H_{23}ON$, aus vorigem; 20 Stdn. mit HCl kochen, mit Carbonat fällen, Kp.₁₁ 120°. *Bitartrat*, aus W. F. 81—82°. *Oxim*, *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{24}ON_2$, HCl, aus Isopropylalkohol Zers. 225°. *Freies Oxim*, $C_{12}H_{24}ON_2$, aus Essigester F. 93—94°. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{26}ONJ$, aus A.-Essigester, kleine Rhomben F. 165—168° (vorherige Verfärbung). Daraus das *Jodmethylat der des-Base*, $C_7H_{13}ONJ$, durch Lösen in W. u. Erwärmen mit KOH, in Ä. aufnehmen u. mit Methyljodid versetzen. Aus A. mit Essigester fällen, F. 148°. — *α,α' -Dipropyldivinylketon*, $C_{11}H_{18}O$, voriges mit KOH übergießen, erwärmen; Dest., Kp.₁₂ 84—85°. — *α,α' -Dimethyldibutylketon*, $C_{11}H_{22}O$, aus vorigem in Methanol durch Hydrieren; Kp.₁₃ 86°. — *1-Methyl-3,5(cis)-dipropyl-4-oxypiperidin, α - (= ψ -) Form*, $C_{12}H_{25}ON$, durch Red. von II mit Natriumamalgam in essigsaurer Lsg., mit Soda fällen; aus Ä. F. 112 bis 113°. Mit Natriumamylat keine Umlagerung. *Perchlorat*, F. 113—115°. *Nitrat*, F. 137—138°. *Sulfat*, F. 170—171°. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{25}ONJ$, F. 167—168°. *Salzsaurer Benzoessäureester*, $C_{19}H_{29}O_2N$, HCl, durch 6-std. Kochen der Base mit der doppelten Menge Benzoylchlorid; Rückstand aus Essigester, F. 109—111°. Erzeugt auf der Zunge deutlich Anästhesie. *Freier Benzoessäureester*, durch Fällen mit Kaliumcarbonat, Öl. *Pikrat des Esters*, aus 50%ig. Ä. F. 190—193°. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{32}O_2NJ$, F. 270—272°. *β -Form*, $C_{12}H_{25}ON$, durch Ausäthern der Mutterlauge der α -Form. Enthält noch α -Form: trennen mit Ä.; aus diesem Öl, erstarrt auf Kältemischung; in Aceton lösen u. langsam mit W. fällen, Nadeln, F. 63—65°. Durch Erhitzen in sd. Anilin mit Natriumamylat im Rohr (20 Stdn.) tritt Umlagerung in die α -Form ein. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{25}ONJ$, F. 225—227°. *Pikrat des Benzoessäureesters*, aus Ä. F. 205—209°. *Jodmethylat des Esters*, $C_{20}H_{32}O_2NJ$, F. 295°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2299—2305. 7/10. 1936. Berlin. Univ.-Pharmazent. Inst.) HÄNEL.

C. Mannich und P. Schumann, Über tricyclische Oxetonderivate. (Vgl. vorst. Ref.)

Die Verseifung von 1-Methyl-3,5-diallyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbon säurediäthylester (I) liefert unter gleichzeitiger Decarboxylierung nicht das erwartete 3,5-Diallyloxopiperidin-deriv., sondern ein Oxetonderiv. II (vgl. VOLHARD, Liebigs Ann. Chem. 267 [1892]. 89) mit tricycl. Struktur. Der Oxetonring läßt sich ohne Veränderung des Piperidinringes aufspalten (III); letzterer kann durch Methylierung abgebaut werden, ohne daß das Oxetonsystem verändert wird (IV); durch erneute Methylierung u. Abspaltung von Trimethylamin wird V erhalten. III läßt sich zur Alkoholbase reduzieren, ohne daß Br abgespalten wird. Durch Verwendung von α,α' -Diallylcyclohexanon wird der Oxetonskörper VI erhalten. In I befinden sich die Allylgruppen in cis-Stellung; bei der Ringbildg. von III wird ein Ring zwischen in cis-Stellung, der andere zwischen in trans-Stellung zueinander stehenden Gruppen geschlossen. Ersterer ist spannungsfrei, während der zweite Spannungen aufweist, die aber nicht groß genug sind, um eine Ringbildg. zu verhindern.



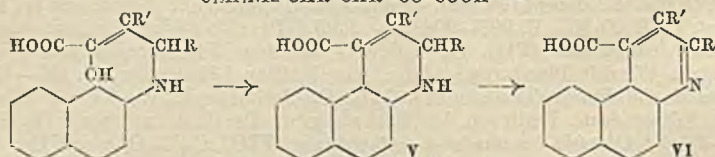
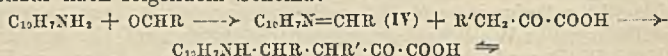
Versuche. 1,5',5''-Trimethylbis-[tetrahydrofurano]-3',2',3,4,2'',3'',4,5-piperidin (II), C₁₂H₂₁O₂N, aus salzsäurem I durch 8-std. Kochen mit HCl u. Übersättigen mit K₂CO₃; wasserlösliche Fl., Kp.₁₁ 113°. Hydrochlorid, aus Aceton oder A., F. 220—221°. Jodmethylat, C₁₃H₂₁O₂NJ, aus Aceton u. Isopropylalkohol, F. 237—238° (Zers.). — 2,5,5,8-Dioxydo-4-[dimethylaminomethyl]-6-methylennonan (IV), aus vorigem Jodmethylat u. Silberoxyd in W., Filtrat einengen u. Rückstand auf 175° erhitzen. Dest., Kp.₁₁ 115°, Öl mit W.-Dampf flüchtig. Hydrochlorid, hygroskop. Pikrat, aus W. F. 147°. Jodmethylat, C₁₁H₂₀O₂NJ, F. 207—208°. — 2,5,5,8-Dioxydo-4-[dimethylaminomethyl]-6-methylnonan, Jodmethylat (VII), C₁₄H₂₃O₂NJ, aus dem Jodmethylat von IV durch Hydrierung in W. mit Platinoxid + H₂. Aus Methanol-Essigester, F. 195—197°. — 2,5,5,8-Dioxydo-4,6-dimethylennonan (V), C₁₁H₁₈O₂, Jodmethylat von IV mit Silberoxyd behandeln, Filtrat dest., Badtemp. bis 200° steigern. Destillat ausäthern, Öl, Kp.₁₃ 86 bis 87°. — 2,5,5,8-Dioxydo-4-methylen-6-methylnonan (VIII), C₁₁H₁₈O₂, aus VII u. Silberoxyd, Fl., Kp.₁₃ 84—88°. — 2,5,5,8-Dioxydo-4,6-dimethylnonan, C₁₁H₂₀O₂, a) durch katalyt. Hydrierung von V in Methanol mit Platinoxid + H₂; Fl., Kp.₁₃ 94—98°; b) durch Hydrierung von VIII. — 1-Methyl-3,5(cis)-di-[β-brompropyl]-4-oxopiperidin-bromhydrat (III), C₁₂H₂₁ONBr₂, HBr, durch Erhitzen von II mit HBr u. Eg. im Rohr auf 75°, 18 Stdn.; Rückstand nach Abdest. der Lösungsm. mit W. versetzen; Nd. aus Methanol, Krystalle, F. 164—65° (Rotfärbung); Erhitzen des Salzes mit W. gibt unter HBr-Abspaltung II. — 1-Methyl-3,5(cis)-di-[β-brompropyl]-4-oxopiperidin, C₁₂H₂₃ONBr₂, aus dem Bromhydrat von III in A. durch katalytische Red.; aus Aceton Nadeln, F. 125 bis 126°. — α,α'-Di-[β-brompropyl]-cyclohexanon, C₁₂H₂₀OBr₂, aus α,α'-Diallylcyclohexanon (Kp.₁₄ 116—118°) in HBr + Eg.; stehen, Lösungsm. abdest., Rückstand unter Essigester, F. 94—95°. Schlecht haltbar, hygroskop. — 5',5''-Dimethylbis-[tetrahydrofurano]-3',2',1,2,2'',3'',2,3-cyclohexanon (VI), C₁₂H₂₀O₂, aus vorigem durch Kochen mit W.; mit Kaliumbicarbonatlg. neutral halten; Öl in Ä. aufnehmen. Kp.₁ 115—117°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2306—10. 7/10. 1936. Berlin, Univ., Pharmazent. Inst.) HÄNEL.

Reynold C. Fuson, L. L. Alexander, Ellsworth Ellingboe und Arnold Hoffman, Die Addition von Benzol an Benzalchinaldine und Benzallepidine. Benzallepidin (I) u. p-Chlorbenzallepidin (II) werden mit Bzl., AlCl₃ u. HCl in ein α-Benzohydrolepidin (III) übergeführt. I reagiert auch mit Phenylmagnesiumbromid unter Bldg. von IV, einem Isomeren von III. IV wird zum Stellungsbeweis synthetisiert durch Kondensation von α-Phenyllepidin mit Benzaldehyd (vgl. JOHN u. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 [1926]. 722) u. als 2-Phenyl-4-styrylchinolin erkannt; die Addition von Phenylmagnesiumbromid in 1,2-Stellung erfolgt aber rascher als in 1,6-Stellung. Die Struktur des α-Benzhydrochinaldins wird durch eine Synthese gesichert; β-Phenylbenzalchinaldin (V) wird aus Benzophenon u. Lithiumchinaldin kondensiert (vgl. ZIEGLER u. ZEISER, C. 1931. I. 1616) u. katalyt. reduziert. Vers., die entsprechende Chlorverb. aus 1-p-Chlorphenyl-1-phenyl-2-(2-chinoly)äthanol zu gewinnen, schlugen fehl.

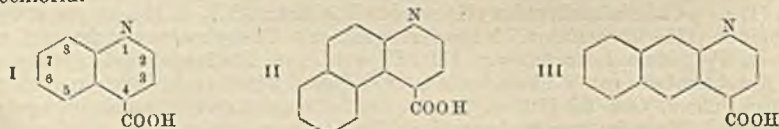
Versuche. p-Chlorbenzallepidin, C₁₇H₁₂NCl, aus äquivalenten Mengen Lepidin u. p-Chlorbenzaldehyd durch 6-std. Erhitzen auf 125° in Ggw. von wasserfreiem Zink-

chlorid; mit NH_3 verreiben; aus A. gelbe Nadeln, F. 127—128°. Entfärbt Br in CCl_4 u. Permanganat in Aceton. — α -Benzohydrolepidin (III), $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}$, aus α -Benzallepidin + AlCl_3 in Bzl. durch Einleiten von HCl. Mehrere Stdn. rühren u. in Eis-Salzsäuremischung gießen, mit NH_3 erwärmen, in Ä. aufnehmen. Aus A., F. 130—131°. Ferner aus p-Chlorbenzallepidin. — β -Phenylbenzalchinaldin (V), Oxydation mit Chromsäure liefert Benzophenon. — α -Benzhydrochinaldin durch Red. von V nach FRIEDEL-CRAFTS; die Mischung wird 20 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt, mit Eis-Salzsäure zers. u. das Rk.-Prod. mit NH_3 erhitzt (1 Stde.). Aus A., F. 119—121°. Ferner durch katalyt. Red. mit Platin-Platinoxidkatalysator. — 1-p-Chlorphenyl-1-phenyl-2-(2-chinoly)-äthanol, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ONCl}$, aus p-Chlorbenzophenon, krystallisiert aus A., F. 140,5—141°. — 2-Phenyl-4-styrylchinolin, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$, aus Benzallepidin in Ä. u. einem Überschuß von Phenylmagnesiumbromid; erhitzen u. 5 Stdn. rühren, mit HCl zers.; harzigen Nd. mit NH_3 behandeln. Aus A., F. 102,5—103,5°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1979—80. 9/10. 1936. Urbana, Illinois, Univ.) HÄNEL.

Edwin Allin Robinson und Marston Taylor Bogert, Die Synthese von substituierten 5,6-Benzocinchoninsäuren mittels Doebner- und Pfitzinger Reaktionen. Bekanntlich rufen Cinchoninsäure (I) u. ihre Deriv. bei rheumatischen Erkrankungen eine erhöhte Harnsäureabscheidung im Harn hervor. Vff. haben aus diesem Grunde die Benzocinchoninsäuregruppe näher untersucht. Zur Synthese bediente man sich der DOEBNERSchen u. PFITZINGERSchen Rkk.; als Amin wurden 2-Naphthylamin, als Aldehyd Form-, Acet-, Benz- u. Anisaldehyd, sowie Piperonal, als Säuren Brenztraubensäure u. Benzoylbrenztraubensäure verwendet mit sd. A. als Lösungsm. Die Rkk. verlaufen offenbar nach folgendem Schema:



Die Oxydation der substituierten Dihydrocinchoninsäure (V) zu VI scheint auf Kosten des Anils (IV) zu gehen, das dabei zum Dihydroanil reduziert wird (vgl. CRUSA u. MUSAJO, C. 1929. I. 1943). Die Cyclisierung kann in 2 Stellungen erfolgen, entweder zu 5,6- (II) oder 6,7-Benzocinchoninsäure (III) Vff. bestätigten die Ergebnisse früherer Forscher u. damit den Typ II, indem sie 2-Amino-1-naphthalinglyoxylsäure (aus β -Naphthisatin) nach PFITZINGER mit substituierten Acetophenonen umsetzten u. 3-R-5,6-Benzocinchoninsäure darstellten, die ident. war mit der nach DOEBNER entsprechend synthet. hergestellten Säure. Decarboxylierung gab 3-R-5,6-benzochinolin. — Schon BORSCH (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 4072) hatte 2-Naphthylamin u. Benzoylbrenztraubensäure mit HCHO oder Benzaldehyd kondensiert u. dabei über die nicht analysierte Säure 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzochinolin erhalten. Vff. stellten bei derselben Rk. zuerst die 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzochinolinsäure rein dar, die beim Erhitzen in das Prod. von BORSCH überging, daraus durch Dest. mit NaOH 3-R-5,6-Benzochinolin erhalten. Die Benzoylgruppe sitzt offenbar an einer Seitenkette. Einw. von Thionylchlorid auf die Säure führte zum entsprechenden Säurechlorid.



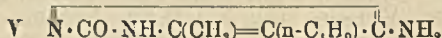
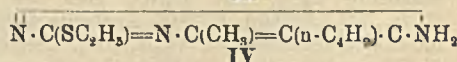
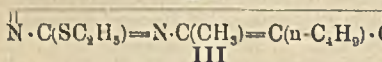
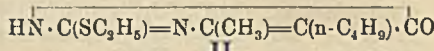
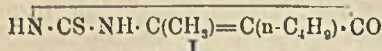
Versuche. β -Naphthisatin. Darst. Sym-2-Naphthylthioharnstoff wurde in α -(2-Naphthylimino)- α -(2-naphthylamino)-acetonitril übergeführt (vgl. DREYFUS, D. P. 152 019, FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 7 [1904]. 276). Letzteres (15 g) behandelte man mit 200 g konz. H_2SO_4 bei 20°, nach 3 Stdn. Lsg. dunkelrot, nach 12 Stdn. 1 Stde. lang auf 40° erwärmt, mit Eiswasser versetzt. Rote Nadeln, F. 249° (wie Literatur). Ausbeute 60%. — 3-R-5,6-Benzocinchoninsäuren nach DOEBNERS Rk.: R = H,

gelbbraune Nadeln, F. 302°, $R = CH_3$, Nadeln, F. 310°, $R = C_6H_5$, Nadeln aus Eg., F. 296°, $R = p\text{-Anisyl}$, gelbliche Nadeln, F. 283°, $R = \text{Piperonyl}$, gelbliche Nadeln, F. 292°. Reinigung der Säuren durch Lösen in Alkali u. Fällen mit Essigsäure. — 5,6-Benzocinchoninsäure, $C_{14}H_9NO_2$, Ausbeute 35%. Aus Mutterlaugen Dihydroanil isoliert. — 3-R-5,6-Benzocinchoninsäuren mittels PFITZINGER Rk. Darst. 0,01 Mol β -Naphthisatin mit 9 cem 30%ig. NaOH 5 Min. gekocht, dunkelgrün, dann gelb, Na-Salz der 2-Amino-1-naphthalenglyoxylsäure. Dazu 0,01 Mol Acetophenon in 20 cem A., 8 Stdn. erhitzt unter Rückfluß, A. entfernt, mit Essigsäure versetzt, obige Säuren krystallisieren. Misch-FF. zeigen keine Depression. — Decarboxylierung der obigen Säuren führte zu den entsprechenden 3-R-5,6-Benzochinolininen. Ausbeute ca. 80%. $R = H$, Tafeln, F. 93,5°, l. in W., $R = CH_3$, Nadeln, F. 82°, l. in W. + A. $R = C_6H_5$, Tafeln, F. 188°, l. in Ä. + A., $R = p\text{-Anisyl}$, $C_{20}H_{15}NO$, Tafeln, F. 190—191° (DOEBNER 184°), l. in Essigäther + A. $R = \text{Piperonyl}$, $C_{20}H_{13}NO_2$, Nadeln, F. 178°, l. in A. — Dieselben Benzochinoline wurden aus den entsprechenden 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzochinolininen durch Debenzylierung mit NaOH erhalten (Benzoensäure nachgewiesen). — Pikrate der 3-R-5,6-Benzochinoline: Gelbe Nadeln, $R = H$, F. 251—252°, $R = CH_3$, F. 228—230°, $R = C_6H_5$, F. 250°. 3-p-Anisyl-5,6-benzochinolinpikrat, $C_{26}H_{18}N_4O_8$, F. 224°. — Benzoylbrenztraubensäure-2-naphthylamin: $C_{20}H_{15}NO_3$ aus 3 g Benzoylbrenztraubensäure in h. A. mit 2-Naphthylamin dargestellt. Gelbe Prismen aus A., dunkelt bei ca. 125° u. zers. sich bei 144—146°. Ausbeute: 90%, unl. in verd. Alkali. — 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzocinchoninsäure: 0,1 Mol Benzoylbrenztraubensäure + 0,2 Mol Anil in 250 cem 95%ig. A. 4 Stdn. erhitzt, neben Dihydroanil, die entsprechenden Säuren. 2-Benzoyl-5,6-benzocinchoninsäure, $C_{21}H_{13}NO_3$, gelbliche Nadeln, F. 247°, Ausbeute 40%, mit H_2SO_4 grün. — 2-Benzoyl-3-methyl-5,6-benzocinchoninsäure, $C_{22}H_{15}NO_3$, Nadeln, F. 271°, Ausbeute 22%, mit H_2SO_4 gelb. — 2-Benzoyl-3-phenyl-5,6-benzocinchoninsäure, $C_{27}H_{17}NO_3$, Nadeln F. 249°, Ausbeute 62%, mit H_2SO_4 gelb. — 2-Benzoyl-3-p-anisyl-5,6-benzocinchoninsäure, $C_{28}H_{19}NO_4$, gelbliche Nadeln, F. 237°, Ausbeute 51%, mit H_2SO_4 orangegelb. — 2-Benzoyl-3-piperonyl-5,6-benzocinchoninsäure, $C_{28}H_{17}NO_5$, gelbliche Nadeln, F. 259°, Ausbeute 56%, mit H_2SO_4 dunkelbraungrün. — 2-Naphthylamin dihydroanile: $R = C_6H_5$, Prismen, F. 68°. Hydrochlorid, F. 219°. $R = p\text{-Anisyl}$, Tafeln, F. 104,5° (CIUSA 98°), Hydrochlorid F. 195°. — $R = \text{Piperonyl}$, Tafeln, F. 119°, Hydrochlorid, F. 192°. — N-Piperonyl-2-naphthylaminhydrochlorid, $C_{18}H_{16}ClNO_2$, unbekannt in der Literatur. — 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzochinoline. Durch Decarboxylierung der entsprechenden Säuren. Nadeln, Ausbeute 80%. Die Oxime aus A. bildeten Tafeln oder Nadeln, die Pikrate gelbe Nadeln. — 2-Benzoyl-5,6-benzochinolin, F. 108—109°, aus A. — 2-Benzoyl-3-methyl-5,6-benzochinolin, $C_{21}H_{15}ON$, F. 132—133°, l. in A., Oxim, $C_{21}H_{18}ON_2$, F. 242°. — Pikrat, $C_{27}H_{19}O_8N_4$, F. 216—217°. — 2-Benzoyl-3-phenyl-5,6-benzochinolin, F. 189° (BORSCHÉ 185°) aus A. Pikrat, $C_{32}H_{20}O_8N_4$, F. 243—244°. — 2-Benzoyl-3-p-anisyl-5,6-benzochinolin, $C_{27}H_{19}O_2N$, F. 186°, aus Essigäther, Pikrat, $C_{33}H_{22}O_4N_4$, F. 199,5 bis 200°. — 2-Benzoyl-3-piperonyl-5,6-benzochinolin, $C_{27}H_{17}O_3N$, F. 210,5—211° aus A. Oxim, $C_{27}H_{18}O_3N_2$, F. 262° u. zers. — Durch Einw. von Alkali auf die 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzochinoline wurden die entsprechenden 3-R-5,6-Benzochinoline erhalten. — 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzocinchoninchloride (mit $SOCl_2$), gereinigt aus Bzl. Ausbeute ca. 85%. $R = H$, $C_{21}H_{12}O_2NCl$, gelbe prismat. Nadeln, F. 197 bis 199°. $R = C_6H_5$, $C_{27}H_{16}O_2NCl$, gelbliche Nadeln, F. 205—206°. $R = p\text{-Anisyl}$, $C_{28}H_{18}O_3NCl$, gelbliche Nadeln, F. 181—183°, $R = \text{Piperonyl}$, $C_{28}H_{16}O_4NCl$, orangegelbe Nadeln, F. 188—189°. — 2-Benzoyl-3-methyl-5,6-benzocinchoninsäure gab mit $SOCl_2$ einen bräunlichen Stoff, der N u. S enthält, aber kein Cl. F. 199—201° unter Zers., er reagierte nicht mit A. — 2-Benzoyl-3-R-5,6-benzocinchoninsäureäthylester, aus Säurechlorid + A. $R = H$, $C_{23}H_{17}NO_3$, Nadeln, F. 146,5—147°. — $R = C_6H_5$, $C_{29}H_{21}NO_3$, gelbliche Tafeln, F. 144°, sinkt bei 137—140°. — $R = p\text{-Anisyl}$, $C_{30}H_{23}NO_4$, gelbe Nadeln, F. 160—161°. — $R = \text{Piperonyl}$, $C_{30}H_{21}NO_5$, gelbe Prismen, F. 158 bis 159°. (J. org. Chemistry 1. 65—75. März 1936. Columbia Univ.) BEYER.

Riccardo Ciusa und F. Bellino, Ueber die Döbnersche Reaktion. XII. Mitt. (XI. vgl. C. 1933. II. 201.) Vff. setzen die in der IV. Mitt. (Gazz. chim. ital. 52 [1922]. II. 43) begonnenen Unterss. der 2-[Pyrryl-(2)]-cinchoninsäure u. der 2-[Furyl-(2)]-cinchoninsäure fort. — 2-[Pyrryl-(2)]-cinchoninsäure, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, dargestellt, wie früher (l. c.) angegeben. Gelbe Nadeln, schwärzt sich bei 310°, ohne zu schm. Na-Salz,

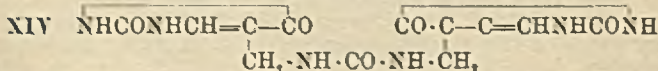
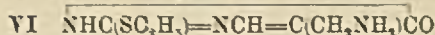
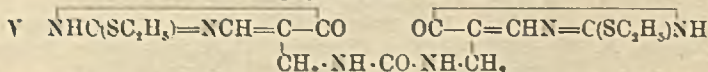
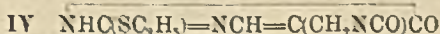
$\text{NaC}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ebenfalls früher (l. c.) beschrieben. — 2-[Furyl-(2)-]cinchoninsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, dargestellt nach PFITZINGER wie früher (l. c.) beschrieben u. nach DÖBNER aus Anilin u. Furfural in A., die in der Siedehitze mit Brenztraubensäure versetzt werden. Strohgelbe Nadeln, F. 227° (früher, l. c., fälschlich mit 149° angegeben). K-Salz, $\text{KC}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, Krystalle. Na-Salz, $\text{NaC}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Krystalle. Cu-Salz, $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, grüne Nadeln. Methylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln, F. 100°. — Beide Säuren wurden pharmakolog. geprüft. Die tox. Dosis der Furylcinchoninsäure für Meerschweinchen ist größer als die des Atophans. Der Harn wird nicht gefärbt. Verabreichung beim Menschen vermehrt die Harnsäureausscheidung bei gicht. Personen um 221 $\frac{0}{10}$, bei nicht gicht. Personen um 165 $\frac{0}{10}$. Die tox. Dosis der Pyrrylcinchoninsäure ist auch größer als die des Atophans. Der Harn von Meerschweinchen wird nach Verabreichung von Pyrrylcinchoninsäure schön braunviolett gefärbt. Dasselbe erfolgt beim Menschen. In bezug auf die Harnsäureausscheidung hat die Furylcinchoninsäure dieselbe Wrkg. wie das Atophan. (Gazz. chim. ital. 66. 452—55. Juli 1936. Bari, Univ. „Benito Mussolini“.) FIEDLER.

Yuoh-Fong Chi, *Pyrimidinuntersuchung. Synthese von 4-Methyl-5-n-butylcytosin*. (Vgl. C. 1936. II. 983.) n-Butylacetessigester kondensiert sich mit Thioharnstoff in sd. NaOC_2H_5 -Lsg. zu 2-Thio-4-methyl-5-n-butyl-6-oxypyrimidin (I), welches beim Erhitzen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ u. Na-Äthylat in absol. A. 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-n-butyl-6-oxypyrimidin (II) liefert. Bei 7-std. Erhitzen mit POCl_3 entsteht hieraus 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-n-butyl-6-chlorpyrimidin (III); dieses geht beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 unter Druck auf 170—180° in die entsprechende 6-Aminoverb. (IV) über, aus welcher sich durch 16-std. Kochen mit 48 $\frac{0}{10}$ ig. HBr bromwasserstoffsäures 4-Methyl-5-n-butylcytosin (V) bildet.



I, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$. Nadeln (aus W.). F. 197—198°. — II, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$. Nadeln (aus verd. A.). F. 92—93°. Entsprechende 2-Methylmercaptoverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$. Bldg. aus I u. CH_3J . Nadeln (aus A.). F. 158—159°. Entsprechen der 2-Thioglykolsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Bldg. durch Einw. von Chloressigester auf das Na-Salz von I. Nadeln (aus verd. A.). F. 110—111°. Liefert beim Erwärmen mit verd. KOH die zugehörige Säure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Krystalle (aus verd. A.). F. 117—118°. 4-Methyl-5-n-butyluracil, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Bldg. beim Erhitzen von I mit wss. Chloressigsäure oder von II mit konz. HBr. F. 245°. — III, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ClS}$. Kp.₂ 160°. — IV, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Krystalle (aus Bzl. + PAe.). F. 104—105°. — V, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Prismen mit $\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ (aus 10 $\frac{0}{10}$ ig. A.). F. 299—300° (Zers.). $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3 + \text{HCl}$. Prismen (aus W.). F. 235°. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3 + \text{HBr}$. Prismen (aus W.). F. 222° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1150—51. 7/7. 1936. Shanghai. Nat. Research Inst. of Chem.) H. MAYER.

Anne Litzinger und Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 154. Reaktionen in der Seitenkette von Pyrimidinen, die zur Synthese von 1,3-Diazinen, die strukturell dem Vitamin B, nahestehen, geeignet sind. (153. vgl. C. 1936. II. 2548.) Durch Umsetzung des 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylesters (I) zum Hydrazid (II) u. Abbau desselben nach CURTIUS über III, IV u. IX wird das Amin (VI) gewonnen. Ferner wird eine Reihe Uracile von synthet. u. biochem. Interesse dargestellt.

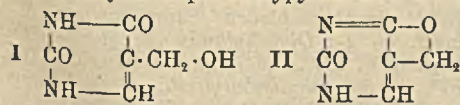


Versuche. 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester (I) durch Kondensation von Formylbernsteinsäurediäthylester mit Pseudothioharnstoff; Nadeln, F. 146—147° (vgl. JOHNSON u. SPEH, J. Amer. chem. Soc. 38 [1907]. 602). — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-acetylhydrazid (II), C₈H₁₂O₂N₄S, voriges in absol. A. mit 1,5 Äquivalenten Hydrazinhydrat 2 Stdn. kochen u. 24 Stdn. stehen; Nd. aus A. glitzernde Plättchen, F. 207—208° (Zers.). 1 g l. in 10 ccm k. u. 3 ccm w. W. Mit kochendem W. wird Äthylmercaptan abgespalten. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-acetylazid (III), aus II in n. HCl u. Na- oder Kaliumnitrit unter Rühren u. Eiskühlung; Nd. vorsichtig trocken. Bei 75—80° Entw. von N₂, Rückstand F. 175 bis 180° (Zers.); das Azid reagiert trocken u. in Lsg. unter Bldg. von Äthyl- u. Benzylurethan sowie Pyrimidinisocyanatderivv. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-6-methylisocyanat (IV), C₈H₈O₂N₃S, III in Toluolsuspension auf 80° erhitzen, bis N₂-Entw. nachläßt, dann zum Sieden erhitzen (40 Min.); Nd. aus Dioxan, Plättchen, F. 189—191° (Zers.). — sym-Di-(äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methyl)-harnstoff (V), C₁₃H₂₀O₃N₆S₂ (im Original fehlerhafte Formel, d. Ref.), durch Kochen von vorigem mit W.; Nd., F. 270—272° (Zers.). — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylamin (VI), C₈H₁₁ON₃S, aus den vereinigten Filtraten u. Waschfl. des vorigen durch Konzentrieren u. Kühlen; aus W. Nadeln, F. 221—222°. Hydrolyse von IV (im Original Druckfehler; d. Ref.) mit starker HCl gibt nicht IV, sondern Thyminyllaminchlorhydrat unter Entw. von CO₂ u. Äthylmercaptan. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylharnstoff (VII), C₈H₁₂O₂N₄S, aus IV u. wss. NH₃ in quantitativer Ausbeute; in 95% A. lösen u. langsam eindampfen, Platten F. 190—192° (Zers.). — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylphenylharnstoff (VIII), C₁₃H₁₆O₂N₄S, aus IV u. Anilin in h. Dioxan; kristallisiert aus A. in Plättchen, F. 223—224° (Zers.). — Äthyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylurethan (IX), C₁₀H₁₅O₃N₃S, aus dem Azid III in absol. A. durch Kochen (1 Stde.) unter Entw. von N₂; einengen, Nd. aus A. Plättchen, F. 148,5 bis 149,5° — Benzyl-2-äthyl-6-oxypyrimidin-5-methylurethan (X), C₁₅H₁₇O₃N₃S, aus dem Azid durch Zers. in h. Benzylalkohol (40 Min.); einengen, mit W. fällen; Nd. als Öl, das bald erstarrt; aus A. Nadeln, F. 159—160°. — Uracil-5-acetylhydrazid (XI), C₈H₈O₂N₄, aus Uracil-5-essigsäureäthylester in A. u. Hydrazinhydrat; 1 Stde. kochen, 12 Stdn. stehen, Nd. aus W., Plättchen, F. 326° (Zers.) (wird von 285° an braun). — Uracil-5-acetylazid (XII), aus XI in n. Salzsäure u. 1,5 Äquivalenten Natriumnitrit; Nd. Bei Zimmertemp. beständig; gibt über 75—80° N₂ ab u. zeigt dann F. 275—276° (Zers.); Strukturbeweis durch Derivv. — Uracil-5-methylisocyanat (Thyminylisocyanat) (XIII), C₈H₈O₂N₃, durch Erhitzen von XII in Toluol; Nd., F. 273—275° (Zers.). — sym-Dithyminyllharnstoff (XIV), C₁₁H₁₂O₃N₆ (Formel im Original fehlerhaft; d. Ref.), aus XIII durch Kochen mit W. unter Entw. von CO₂; F. 273—275°. — Thyminyll-äthylurethan (XV), C₈H₁₁O₃N₃, aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylurethan in A., mit konz. HCl ansäuern; erwärmen (25 Min.), unter Entw. von Äthylmercaptan setzt die Hydrolyse ein. Nd. aus A., F. 256—257°. Ferner aus Uracil-5-acetylazid u. A. — Thyminyllbenzylurethan, C₁₃H₁₃O₃N₃, aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylbenzylurethan in A. u. HCl. Aus A. in Plättchen F. 261—263° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1936—39. 9/10. 1936. New Haven, Connecticut, Yale Univ.) HÄNEL.

Treat B. Johnson und Anne Litzinger, Untersuchungen über Pyrimidine. 155. Die Synthese von Thyminyllamin und seine Überführung in Uracil. (154. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von Thyminyllalkohol (I) aus Uracil u. Formaldehyd gelingt nicht; Vff. versuchen deshalb den Weg über das Thyminyllamin (II). I u. II sind in salzsaurer Lsg. äußerst unbeständig; mit h. W. zers. sie sich unter Rückbldg. von Uracil u. Bldg. von Formaldehyd.

Versuche. Thyminyllamin (Uracil-5-methylamin) (II), 1. durch Hydrolyse von 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylurethan mit HCl oder H₂SO₄; 2. durch Hydrolyse von Thyminylläthylurethan mit Mineralsäuren; 3. aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-methylisocyanat oder Thyminyllisocyanat mit HCl oder H₂SO₄. Sulfat, (C₈H₇O₂N₃)₂·

H₂SO₄·H₂O, nach 1. bei 110° u. 2 Stdn. mit konz. H₂SO₄ unter CO₂ u. Äthylmercaptan-entw.; mit W. verd. u. nochmals erhitzen. Genau neutralisieren (Ba(OH)₂) u. H₂SO₄ zugeben; Filtrat einengen, mit Ä. fällen; F. 245—246°. Chlorhydrat, (C₈H₇O₂N₃·HCl)₂·H₂O, durch Hydrolyse mit konz. HCl bei 103—107° in 2 Stdn.; einengen, mit Ä. fällen; aus A. glitzernde Plättchen, F. 242—243° (Zers.). Freie Base, C₈H₇O₂N₃, aus dem



Sulfat, F. 265°; wurde nicht rein erhalten. — *Uracil-5-carbinol* (*Thyminyllalkohol*) (I), $C_8H_6O_3N_2$, II-Sulfat in W. lösen, SO_4 -Ionen mit Ba fällen u. mit der äquivalenten Menge Bariumnitrit versetzen; Ba fällen, Filtrat im Vakuum eindampfen u. A. zufügen; Nd. fraktioniert aus A. u. Ä. kristallisieren; F. 190—200°. In einem zweiten Vers. werden Stickoxydgase in die Thyminyllaminlsg. eingeleitet; konz.; F. 195 bis 200°. Die Analyse stimmt auf ein inneres Anhydrid (III), $C_6H_4O_2N_2$. — *Thyminyllthioharnstoff*, $C_8H_8O_2N_4S$, aus Ammoniumthiocyanat u. II-Sulfat in h. wss. Lsg.; kristallisiert aus h. Ä., glitzernde Plättchen, F. 204—205°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1940—42. 9/10. 1936. New Haven, Connecticut, Yale Univ.) HÄNEL.

Johannes S. Buck, *Einige N-Arylbarbitursäuren*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 3300.) Vf. setzt die Darst. von 1-Aryl-5,5-dialkylbarbitursäuren fort. Isobutyl u. Isoamyl wurden neben Äthyl als Alkylgruppen gewählt, um einen pharmakolog. Vergleich mit entsprechenden Isoalkylarylharnstoffen zu haben. Der zur Synthese gebrauchte *Isobutyläthylmalonsäureäthylester*, Kp.₁₅ 128,5—130° sowie die entsprechende *Isoamylverb.*, Kp._{7,5} 126—127°, wurden aus dem Isoalkyljodid u. Äthylmalonester in Ggw. von Na-Äthylat erhalten, wobei vorteilhaft die Rk. möglichst schnell durchgeführt u. der Rohester mehrere Male mit 5%ig. NaOH durchgeschüttelt wird. Die Kondensation mit dem Arylharnstoff geschah auf üblichem Wege. — 1-Phenyl-5,5-äthylisobutylbarbitursäure, $C_{16}H_{20}O_3N_2$, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. prismat. Krystallklümpchen, F. 149° (vgl. HJORT u. DOX, C. 1931. I. 464). *o-Tolylverb.*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, aus A. u. wss. A. Prismen, F. 134°. *m-Tolylverb.*, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. Krystallkrusten, F. 138,5°. *p-Tolylverb.*, aus A. prismat. Krusten, F. 149,5°. *o-Anisylverb.*, $C_{17}H_{22}O_4N_2$, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. Krystallklümpchen aus winzigen verfilzten Nadeln, F. 176 bis 177°. *m-Anisylverb.*, aus wss. A. u. Äthylacetat-Hexan, Krystallpulver, F. 139,5°. *p-Anisylverb.*, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. Krystallkrusten, F. 149°. *o-Phenetylverb.*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$, aus A. u. Bzn.-Hexan u. A. prismat. Krusten, F. 142—143°. *m-Phenetylverb.*, aus A. u. Äthylacetat-Hexan kreideweißes Krystallpulver, F. 125,5°. *p-Phenetylverb.*, aus A. u. Bzn.-PAe. kreideweisse Nadeln, F. 145°. α -Naphthylverb., $C_{20}H_{22}O_3N_2$, aus wss. A., Bzn.-Hexan u. Äthylacetat-Hexan, feines Krystallpulver, F. 158°. β -Naphthylverb., aus wss. A. u. Bzn.-Hexan kreideweisses Pulver, F. 161—162°. — 1-Phenyl-5,5-äthylisoamylbarbitursäure, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, aus wss. A. u. Bzn.-Hexan Krystallkrusten, F. 129° (vgl. HJORT u. DOX, l. c.). *o-Tolylverb.*, $C_{18}H_{21}O_3N_2$, aus wss. A. u. Äthylacetat-Hexan Krystallpulver, F. 119°. *m-Tolylverb.*, aus wss. A. u. Äthylacetat-Hexan Krystallpulver, F. 113—114°. *p-Tolylverb.*, aus wss. A. u. Bzn.-Hexan kreideweisse Krystallklümpchen, F. 115°. *o-Anisylverb.*, $C_{18}H_{21}O_4N_2$, aus wss. A., Bzn.-Hexan u. Äthylacetat-Hexan verfilzte Nadeln, F. 134°. *m-Anisylverb.*, aus wss. A. u. Äthylacetat-Hexan Krystallpulver, F. 115—116°. *p-Anisylverb.*, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. kreideweisse Krystallklümpchen, F. 120°. *o-Phenetylverb.*, $C_{19}H_{26}O_4N_2$, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. prismat. Krystallklümpchen, F. 162—163°. *m-Phenetylverb.*, aus Äthylacetat-Hexan u. Ä.-PAe., winzige Krystallklümpchen, F. 72—74°. Krystallisiert sehr schwer. *p-Phenetylverb.*, aus wss. A. u. Bzn.-PAe. prismat. Krystallpulver, F. 100—101°. α -Naphthylverb., $C_{21}H_{21}O_3N_2$, aus Bzn.-PAe. u. wss. A. Krystallklümpchen, F. 193 bis 194°. β -Naphthylverb., aus wss. A. u. Äthylacetat-Hexan prismat. Krystallklümpchen, F. 138°. — Da die Na-Salze der N-Arylbarbitursäuren in wss. Lsg. zur Hydrolyse neigen, hat Vf. außerdem die *Dialkylaminophenylverb.* hergestellt, die sowohl in Alkalien wie in Säuren l. sind. *Dimethylaminophenylharnstoff*, $C_9H_{13}ON_3$, aus h. W. mattviolette Nadeln, F. 183°. Wl. in Ä. u. Bzn., l. in A., unl. in PAe., l. in k. 5%ig. Salzsäure. *Diäthylverb.*, $C_{11}H_{17}ON_3$, aus h. W. glänzende Nadeln von grauvioletter Tönung, F. 136,5°. L. in h. Bzn. u. A., unl. in PAe., l. in k. 5%ig. Salzsäure. Die beiden letzten Harnstoffe werden durch Einw. von KNCO auf das Hydrochlorid desamins in wss. Lsg. erhalten. Nach der Kondensation mit den Estern wird das Rk.-Gemisch verd., möglichst mit Ä. extrahiert, mit CO_2 gesätt. u. die abgeschiedene Säure aus wss. A. u. meist auch aus Äthylacetat-Hexan umgel. — 1-*p*-Dimethylaminophenyl-5,5-diäthylbarbitursäure, $C_{16}H_{21}O_3N_3$, perlartige Blättchen, F. 182°. 5,5-Äthyl-*n*-butylverb., $C_{18}H_{25}O_3N_3$, glänzende, flache Prismen, F. 157°. — 5,5-Äthylisobutylverb., dicke Klumpen flacher Prismen, F. 153°. 5,5-Äthylisoamylverb., $C_{19}H_{27}O_3N_3$, Krystallklümpchen, F. 130°. 1-*p*-Diäthylaminophenyl-5,5-diäthylbarbitursäure, $C_{18}H_{25}O_3N_3$, seidartige Nadeln, F. 175°. 5,5-Äthyl-*n*-butylverb., $C_{20}H_{29}O_3N_3$, flockiges Pulver, F. 125,5°. 5,5-Äthylisobutylverb., Krusten aus kleinen Nadeln, F. 140—141°. 5,5-Äthylisoamylverb., $C_{21}H_{31}O_3N_3$, Krusten, F. 125°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2059—61. 9/10. 1936. Tuckahoe, New York, Burroughs Wellcome Lab.)

Böckh.

H. A. Shonle und Wilbur J. Doran, *Di- und Trialkylbarbitursäuren*. (Vgl. C. 1936. II. 1544.) Die nachstehend beschriebenen Barbitursäuren wurden größtenteils aus den entsprechenden, nach bekannten Verff. erhältlichen Malonsäureestern durch Kondensation mit Harnstoff, Methylharnstoff oder Äthylharnstoff in Ggw. von NaOC₂H₅ in A. dargestellt u., soweit nicht ölig, aus verd. A. umkrystallisiert. Die Einführung der N-Alkylgruppe verkürzt die Dauer der anästhet. Wrkg. u. setzt in manchen Fällen auch die Wirksamkeit herab. — *Isoamylmethylmalonester*, Kp.₃ 103 bis 104°, n_D²⁵ = 1,4248. *n-Hexylmethylmalonester*, Kp._{3,5} 125°, n_D²⁵ = 1,4280. [*α*-Methylpentyl]-methylmalonester, Kp.₈ 126°, n_D²⁵ = 1,4323. [*α*-Methylpentyl]-allylmalonester, Kp.₅ 139°, n_D²⁵ = 1,4442. [*β*-Äthylhexyl]-methylmalonester, Kp._{1,5} 126°, n_D²⁵ = 1,4353. *n-Pentylmethylmalonester*, Kp.₃ 99°, n_D²⁵ = 1,4254. [*α*-Methylbutyl]-methylmalonester, Kp.₁₀ 124°, n_D²⁵ = 1,4288. *Propyl-β-methylbutyl-malonester*, Kp.₁ 100°, n_D²⁵ = 1,4319. — *5-Isoamyl-5-methylbarbitursäure*, F. 124,5—125,2°; SOMMAIRE (Bull. Soc. chim. France 33 [1923]. 189) gibt F. 108° an. *5-n-Hexyl-5-methylbarbitursäure*, F. 168—169°. *5-α-Methylpentyl-5-methylbarbitursäure*, F. 173—174°. *5-α-Methylpentyl-5-allylbarbitursäure*, Kp.₇ 218—220°. *5-β-Äthylhexyl-5-methylbarbitursäure*, F. 132 bis 132,5°. *5-Propyl-5-β-methylbutylbarbitursäure*, F. 129—130,5°. *N-Methyl-5-propyl-5-äthylbarbitursäure*, F. 94,5—95°. *N-Methyl-5-α-methylpropyl-5-äthylbarbitursäure*, aus dem Na-Salz der Dialkylbarbitursäure u. (CH₃)₂SO₄. F. 94—95°. *N-5-Dimethyl-5-n-pentylbarbitursäure*, F. 108—109°. *N-Methyl-5-n-pentyl-5-äthylbarbitursäure*, Kp.₁ 155—156°. *N-5-Dimethyl-5-γ-methylbutylbarbitursäure*, F. 106—107°. *N-5-Diäthyl-5-γ-methylbutylbarbitursäure*, aus dem Dialkylmalonester u. Äthylharnstoff oder aus dem Na-Salz der Dialkylbarbitursäure u. (C₂H₅)₂SO₄. Kp.₁₃ 192—194°. *N-5-Dimethyl-5-α-methylbutylbarbitursäure*, F. 116—117°. *N-Methyl-5-α-methylbutyl-5-äthylbarbitursäure*, aus dem Na-Salz der 5,5-Dialkylbarbitursäure u. (CH₃)₂SO₄. Kp.₇ 188 bis 190°. *N-Methyl-5-α-methylbutyl-5-allylbarbitursäure*, Kp.₃ 180°. *N-5-Diäthyl-5-α-methylbutylbarbitursäure*, aus Äthylharnstoff u. dem Dialkylmalonester oder aus dem Na-Salz der Dialkylbarbitursäure u. (C₂H₅)₂SO₄. Kp.₁ 148—150°. *N-5-Dimethyl-5-α-methylpentylbarbitursäure*, Kp.₃ 180°. *N-Methyl-5-α-methylpentyl-5-allylbarbitursäure*, ölig. *N, 5-Dimethyl-5-n-hexylbarbitursäure*, Öl, zers. sich bei der Dest. unter Bldg. von [*n*-Hexylmethylacetyl]-methylharnstoff, F. 63—64°, Kp.₃ 189°. KROPP u. TAUB (D. R. P. 606 499) geben für die Barbitursäure Kp._{1,5} 183—185° an. *N, 5-Dimethyl-5-β-äthylhexylbarbitursäure*, Öl, zers. sich beim Aufbewahren unter Bldg. von [*β*-Äthylhexylmethylacetyl]-methylharnstoff, F. 65—70°. *N-Methyl-5-β-äthylhexyl-5-äthylbarbitursäure*, aus dem Na-Salz der Dialkylbarbitursäure u. (CH₃)₂SO₄, ölig. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1358—59. 5/8. 1936. Indianapolis [Ind.], Lilly Research Lab.)

OSTERTAG.

Karl Freudenberg, *Fortschritte auf dem Gebiete der Polysaccharidchemie*. II. Stärke. (I. vgl. C. 1935. II. 1178.) (Chemiker-Ztg. 60. 853—57. 875—76. 24/10. 1936.) NEUM.

N. Matsumoto, *Über die reversible Umwandlung der Alkalicellulosen und der natürlichen Cellulose ineinander*. Die Alkalicellulosen gehen mit W. je nach der Art des Auswaschens in Hydratcellulose oder natürliche Cellulose über. Die Umwandlung von natürlicher Cellulose in Alkalicellulose A oder B (in der sonst üblichen Bezeichnung I oder II) sind reversibel. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 228 B. Juli 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] NEUMANN.)

K. Simon, *Neue Arbeiten über Lignin*. Vf. gibt eine Übersicht über neuere Arbeiten auf dem Gebiete des Lignins unter besonderer Berücksichtigung der Interess. von HILPERT, FREUDENBERG, KLASON, STORCH. (Forschungsdienst 1. 452—55. 15/3. 1936. München.) SCHICKE.

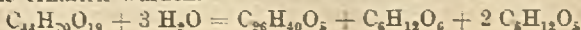
E. Wedekind, *Der Streit um die Existenz des Lignins*. Unter Heranziehung der Arbeiten von STORCH (vgl. C. 1936. I. 1227) lehnt Vf. die von HILPERT u. Mitarbeitern geäußerten Vorstellungen über die Bldg. des Buchenlignins aus Kohlenhydraten des Holzes während der Hydrolyse mit starken Säuren ab. Da aus Buchenholz jetzt durch Schütteln mit SCHWEITZERS Reagens ein Buchenlignin isoliert werden konnte, das sich äußerlich u. in seinen Umsetzungen nicht von den auf anderen Wegen erhältlichen Buchenligninsorten unterscheidet, kann über die Realität des Buchenlignins kein Zweifel mehr bestehen. Betreffs der von HILPERT ebenfalls verneinten Existenz des Strohlignins stellte Vf. fest, daß aus Roggenstroh in üblicher Weise leicht ein Dioxanlignin erhältlich ist, das die bekannten Ligninrk. zeigt; auch mit SCHWEITZERS Reagens (also ohne Einw. von starken Säuren) konnte ein Strohlignin isoliert werden, dessen charakterist. OCH₃-Geh. mit demjenigen von Strohlignin übereinstimmt, wie es früher

von anderen Autoren in Gestalt sogenannter Alkalilignine erhalten wurde. (Forschungsdiest 2. 148—51. 1/8. 1936. Hann.-Münden, Chem. Inst. der Forstl. Hochsch.) SCHICKE.

E. Wedekind, *Bemerkungen zu der Veröffentlichung von R. S. Hilpert und S. Wisselinck über Dioxan-Lignin und den Farbstoff des Ebenholzes*. Vf. hält die Arbeit von HILPERT u. WISSELINCK (C. 1936. I. 4437) für nicht ausreichend zur restlosen Erfüllung ihrer Zielsetzung, „verhüten zu wollen, daß der Farbstoff des Ebenholzes u. das zugehörige Dioxanlignin in die zusammenfassende Literatur als Pflanzenbestandteile eingehen“. Die Berufung HILPERTS u. WISSELINCKS auf das Verh. von Xylose u. von Fructose gegen 3—5%ig. HCl hat nach Ansicht des Vf. kaum etwas mit der vorliegenden Frage zu tun. Um die letzten Bedenken gegen die Existenz des Ebenholzpigmentes zu widerlegen, schlägt Vf. zur Aufarbeitung des Ebenholzes denselben Weg ein wie zu der kürzlich erfolgten Isolierung des einwandfreien Buchenlignins. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2521—22. 4/11. 1936. Hann.-Münden, Forstl. Hochschule.) BRED.

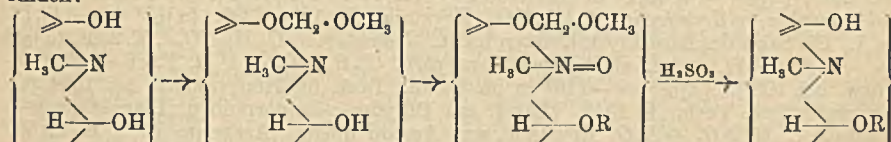
Gunnar Ax:son Berg und **Bror Holmberg**, *Äthylignin und Thioglykolsäure. Ligninuntersuchungen*. X. Mitt. (IX. vgl. C. 1936. I. 4172.) Als Modellvers. für die Entstehung der Lignothioglykolsäure führen Vff. zunächst Unters. über die Einw. von Thioglykolsäure (I) auf die Äthyläther einiger Phenylcarbinole aus. Aus *Äthylbenzyläther* (Darst. aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Na-Alkoholat, Kp. 181—182°, nicht ganz chlorfrei erhalten) u. I bei Ggw. von etwas 5-n. HCl wurde *Benzylthioglykolsäure* (F. 59—60°) erhalten, aus α -Phenäthyläthyläther (Kp. 180—182°, Darst. analog wie beim Benzyläther, zunächst nicht Cl-frei erhalten, erst bei Einw. von I u. NaOH in der Kälte entsteht ein Cl-freies Prod.) u. I in der Wärme, reichlicher noch bei Ggw. von etwas 5-n. HCl α -Phenäthylthioglykolsäure, $C_{10}H_{12}O_2S$, F. 62—64°, aus *Benzhydryläthyläther* (LINNEMANN, Liebigs Ann. Chem. 133 [1865]. 17) u. I wurde *Benzhydrylthioglykolsäure*, $C_{15}H_{14}O_2S$, F. 129—130°, erhalten, aus *Trityläthyläther* u. I *Tritylthioglykolsäure*, $C_{21}H_{18}O_2S$, F. 162—164° (*Äthyläther*, Prismen, F. 94—95°). — Bei der Einw. von I auf *Äthylignin* (Darst. nach HOLMBERG u. RUNIUS, Svensk kem. Tidskr. 37 [1925]. 189, die Einw. von I in der Kälte ist IVA 1930. 66 beschrieben) in der Wärme wird ein kakaobraunes Pulver erhalten, in dem etwas mehr I-Reste enthalten sind, als einem bloßen Austausch der Äthoxy gegen I-Reste entspricht. Noch mehr I-Reste werden aufgenommen, wenn die Rk. bei Ggw. von etwas 5-n. HCl durchgeführt wird. Ein hierbei erhaltenes Prod. entspricht etwa der Formel $C_{40}H_{41.5}O_{9.5}(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_{5.3}$, stellt also die S-reichste bisher erhaltene Lignothioglykolsäure dar. (Svensk kem. Tidskr. 47. 257—65. 1935. Stockholm, Techn. Hochschule.) WILLSTAEDT.

W. Voss und **G. Vogt**, *Über Convallamarin*. Neben dem herzwirksamen Convallatoxin u. dem Saponincharakter aufweisenden Convallarin enthält das Maiglöckchen *Convallaria majalis* das *Convallamarin* (I), den jetzt in hohem Reinheitsgrad dargestellten Hauptbestandteil des aus Wurzeln gewonnenen käuflichen Convallamarins MERCK. Bei der Isolierung von I wurden verschiedene Verff. nacheinander benutzt, wobei bei dem Entmischungsverf. durch Verteilung zwischen Butanol u. W. die größere Löslichkeit von Begleitstoffen in W. ausgenutzt wurde u. bei der anschließenden partiellen Adsorption an A-Kohle die geringere Oberflächenaktivität von I maßgebend war. Bei der fraktionierten Fällung aus Methanol mit Ä. wurde die geringere Löslichkeit in Ä. verwendet. Aus dem käuflichen Convallamarin wurden etwa 30% I in amorphem Zustand mit der konstanten Drehung $[\alpha]_D^{25} = -67.1^\circ$ erhalten, das nach den geringen noch festgestellten Werten für Herzwirksamkeit etwa zu 0,04% mit *Convallatoxin* u. nach den noch gefundenen Werten für Hämolyse u. Schaumzahl zu etwa 0,3% mit *Convallarin*, dem eigentlichen Saponin der *Convallaria*, verunreinigt gewesen sein dürfte. I enthält keine Lactongruppe, ist im Legal test negativ u. gibt keine Verb. mit Cholesterin. I schmeckt süß mit schwachem bitteren u. adstringierendem Beigeschmack, ist ll. in W., Methanol u. Eg., zvl. in Essigester, kaum l. in Chlf., Aceton u. Ä., unl. in Bzl. u. PAe. Ist hygroskop. u. hält Reste von W. u. Methanol sehr fest. Hat die Zus. $C_{44}H_{76}O_{19} + 3 H_2O$ mit einer durch Red. bestimmten Doppelbindung im Mol. Hydrolyse bzw. Alkoholyse lieferte 1 Mol. *Convallamarinin*, $C_{28}H_{40}O_8$, Krystalle (aus Methanol), F. 248,5—250,5° (Zers.), $[\alpha]_D^{19} = -86.0^\circ$ (Chlf.), ll. in Chlf., l. in Methanol u. Ä., unl. in W. u. PAe., bildet mit H_2 (+ PtO₂) Dihydroconvallarametin, Krystalle, F. 239—240°, sowie 2 Mol *l-Rhamnose* u. 1 Mol *d-Glucose*, wobei bei der Alkoholyse mit 2%ig. methylalkoh. HCl (8 Tage bei 35°) die Zucker als Methylglykoside erhalten wurden.

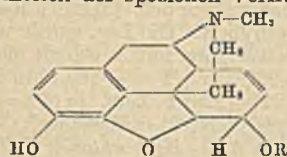


Die Abspaltung der Zucker durch Erhitzen mit wss. Säuren ist bei I nicht empfehlenswert, da das rohe Aglykon bei der meist üblichen Konz. an Glykosid u. Säure noch kohlehydrathaltig anfällt. Das günstigste Spaltverf. ist hier die *Alkoholyse*, auf deren Bedeutung bei Fällen hingewiesen wird, wo auf genuine Prodd. hingearbeitet wird, wobei bei Verwendung von Methanol oder Ä. im Verlaufe der Aufarbeitung nicht nur auf Säurefreiheit des verwendeten Alkohols zu achten, sondern auch für eine Bindung der u. a. freigelegten Pflanzensäuren durch einen geeigneten Zusatz zu sorgen ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2333—42. 7/10. 1936. Breslau, Univ. u. Techn. Hochsch.) BEHR.

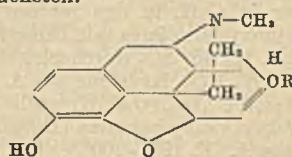
Burt F. Faris und Lyndon Small, Äther und Heteroäther des Morphins und seine Isomeren. Es ist bekannt, daß die phenol. u. alkoh. Gruppe in der Morphinreihe großen Einfluß auf die pharmakolog. Wirksamkeit ausüben. Vff. haben daher die entsprechenden Äther dieser Gruppen sowohl von Morphin selbst, als auch von seinen Isomeren u. verwandten Verbb. dargestellt (vgl. Tabelle I im Original). Die *Alkylierung der phenol. Gruppe* erfolgte mit Diazomethan bzw. Diazoäthan, die der *sekundären Alkoholgruppe* nach MANNICH (Arch. Pharm. 254 [1916]. 349), wobei folgende Teiltrkk. stattfinden:



Die *Heteroalkyl-γ-isomorphintypen* wurden nach dem Verf. von KNORR u. HARTMANN (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1354), bei dem durch Erhitzen von α-Chlorocodid mit NaOC₂H₅ Methylpseudokodein erhalten wurde, dargestellt. Über die Einzelheiten der speziellen Verff. vgl. Versuchsteil.



Morphinheteroäther



γ-Isomorphinheteroäther

Versuche. I. Morphinreihe. Katalyt. Hydrierung des Morphins (PtO₂) in HCl. *Äthylidihydromorphin*, C₁₉H₂₅NO₃, Öl, dest. im Hochvakuum bei 170°. [α]_D²⁴ = -135,9° in absol. A. *Tartrat*, Krystalle, F. 167° (sintert bei 93° unter W.-Abgabe). [α]_D²⁵ = -59,4° in W. *Jodmethylat*, C₂₀H₂₈NO₃J, Krystalle aus A. F. 260°. [α]_D²⁵ = -66,9° in W. *Benzylidihydromorphin*, C₂₄H₂₇NO₃ + H₂O, Krystalle aus Essigester, F. 95—97°. [α]_D²⁴ = -88,1° in A. *Hydrochloridmonohydrat*, C₂₁H₂₈NO₃Cl + H₂O, Krystalle aus W. F. 233—235°. [α]_D²⁰ = -52,1° in W. — *Hydrobromidmonohydrat*, C₂₁H₂₈NO₃Br, F. 193—195°, [α]_D²⁴ = -44° in W. — *Hydrojodid*, C₂₄H₂₈NO₃J, F. 215—217°, [α]_D²⁴ = -45,3° in W. — *Perchlorat*, C₂₁H₂₈NO₃Cl, aus W.-20% A. F. 188—192°. [α]_D²³ = -59,5° in A. — *Jodmethylat*, C₂₅H₃₀NO₃J, F. 242—244°. [α]_D²⁴ = -43,2° in Methanol. — Hydrierung von *Methoxymethylmorphin*. *Methoxymethylidihydromorphin*, C₁₈H₂₅NO₄, F. 99 bis 101°, [α]_D²⁴ = -154,5° in A. In saurer Lsg. leicht hydrolysierbar. — *Hydrochlorid*, C₁₉H₂₆NO₃Cl, Krystalle aus A.-Ä. F. 124—126°. [α]_D²⁴ = -71,8° in W. *Sulfat*, C₂₀H₂₆N₂O₁₂S, F. 49°, Gasentw. bei 118°. [α]_D²⁴ = -72,8° in W. *Jodmethylat*, C₂₀H₂₈NO₃J, umkrystallisiert aus A. F. 201—203°. [α]_D²⁴ = -61,8° in W. — *Heterodihydrokocodein (Dihydromorphin (alkoh.)-methyläther)*. Darst. a) Heterokodein (43,5 g) in 95 ccm 10%/ig. Essigsäure + 150 ccm W. in Ggw. von Pd-BaSO₄ (2 g) hydriert. Aufnahme in 3 Tagen 3480 ccm, mit NH₃ u. Ä. versetzt. F. 216,5—217°, umkrystallisiert aus A. [α]_D²⁸ = -178°. Ausbeute quantitativ. b) Aus Dihydromorphin nach der Methode von MANNICH. Ausbeute ca. 10%. *Heterodihydrokocodein*, C₁₈H₂₃NO₃. — *Hydrochlorid*, C₁₈H₂₁NO₃Cl, F. 299°, [α]_D²⁸ = -136,5° in W. — *Hydrojodid*, C₁₈H₂₁NO₃J, F. 269°. [α]_D²⁸ = -98,9° in W. — *Perchlorat*, C₂₈H₂₄NO₃Cl, F. 258—260° u. Zers. [α]_D²⁸ = -110° in W. — *Fumarat*, C₂₂H₂₇NO₇, aus 95% A. F. 215—216°, [α]_D²⁸ = -110° in W. — *Jodmethylat*, C₁₉H₂₆NO₃J, aus Methanol, F. 260—261°, [α]_D²⁸ = -91,4° in Methanol. *Heteroäthylmorphin [Morphin (alkoh.)-äthyläther]*. 108 g Methoxymethylmorphin mit 65 ccm 30%/ig. H₂O₂ gab gelbes Öl (MANNICH-Methode), aus Aceton 116 g. Methoxy-

methylmorphin-N-oxyd + 1 Mol Aceton; letzteres mit Diäthylsulfat (180 cem) + 180 cem 10%ig. NaOH 10 Stdn. behandelt. Nach Hydrolyse u. Red. Als Hydrochlorid abgetrennt, 55 g. *Heteroäthylmorphin*, $C_{19}H_{23}NO_3 + H_2O$, Krystalle aus Essigester, F. 110—112°. $[\alpha]_D^{23} = 178,8^\circ$ in A. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{23}NO_3Cl$, F. 241—243°. $[\alpha]_D^{24} = -134,9^\circ$ in W. *Hydrobromid*, $C_{19}H_{24}NO_3Br$, F. 285—287° (sintert bei 170 bis 180°), $[\alpha]_D^{23} = -119,2^\circ$ in W. — *Hydrojodid*, $C_{19}H_{24}NO_3J + 2 H_2O$, F. 171—174°, dann fest, erneut bei 282° geschmolzen. $[\alpha]_D^{24} = -115,8^\circ$ in W. — *Perchlorat*, $C_{19}H_{23}NO_3Cl$, F. 249—250° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -126^\circ$ in A. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3J$, F. 255—265°. $[\alpha]_D^{24} = -104,6^\circ$ in W. — *Heteroäthylidihydromorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3$, Krystalle aus Essigester, F. 189—190°. $[\alpha]_D^{23} = -164,8^\circ$ in A. — *Hydrochlorid*, *Trihydrat*, $C_{19}H_{26}NO_3Cl + 3 H_2O$, F. 95—110° (Gas), im evakuierten Rohr 165—170°, wird wieder fest, F. dann 274—276°. $[\alpha]_D^{24} = -121,7^\circ$ in W. — *Hydrobromid*, $C_{19}H_{26}NO_3Br$, F. 282—284° im Vakuum, $[\alpha]_D^{25} = -125,1^\circ$ in W. — *Hydrojodid* $C_{19}H_{26}NO_3J$, F. 291—293°. $[\alpha]_D^{25} = -110,6^\circ$ in W. — *Perchlorat*, $C_{19}H_{26}NO_3Cl$, F. 234—235° im Vakuum, $[\alpha]_D^{23} = -98^\circ$ in A. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{28}NO_3J$, F. 250 bis 251°, $[\alpha]_D^{25} = -79,4^\circ$ in Methanol. — II. α -*Isomorphinreihe*. *Äthyl- α -isomorphin* (*α -Kodethylin*), $C_{19}H_{23}NO_3$, Krystalle, F. 128—130°. $[\alpha]_D^{23} = -143,7^\circ$ in A. Die Salze der Base krystallisieren nicht. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3J$, F. 243°, $[\alpha]_D^{21} = -91,6^\circ$ in W. — *Äthylidihydro- α -isomorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3 + H_2O$, F. 86—91° (Gasentw. bei 105°). $[\alpha]_D^{24} = -110^\circ$ in Methanol. Dest. im Hochvakuum bei 130° gab die wasserfreie Verb. F. 104°. (Darst. aus Dihydro- α -isomorphin u. Diazöathan.) — *Tartrat*, $C_{23}H_{31}NO_9 + H_2O$, Krystalle, aus Aceton umgel., Ausbeute 70%, ll. in W. oder A. F. 109—112° (Gasentw.). $[\alpha]_D^{23} = -66^\circ$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{23}NO_3J$, F. 277°, $[\alpha]_D^{23} = -76,2^\circ$ ll. in W., fast unl. in A., Krystalle aus 80%ig. A. — *Heteroisokodein* [*α -Isomorphin* (alkoh.)-methyläther]. Darst. 20 g α -Isomorphin in einer Lsg. von 1,5 g Na in 50 cem absol. A. im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit Chlor-methyläther in Chlf. in den Methoxymethyläther verwandelt (MANNICH-Methode), daraus Aminoxyd u. dieses mit Dimethylsulfat methyliert. Die Lsg. wurde mit H_2SO_4 angesäuert u. bei 40° SO_2 durchgeleitet. Aus der alkal. Lsg. mit Ä. erhielt man *Heteroisokodein*, $C_{18}H_{21}NO_3$, Krystalle aus A. F. 206,5—207°, $[\alpha]_D^{22} = -185,5^\circ$ in Methanol. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{21}NO_3J$, Krystalle aus A. F. 227—228° u. Zers. $[\alpha]_D^{22} = -105,4^\circ$ in W. — *Heteroisodihydrokodein* [*Dihydro- α -isomorphin* (alkoh.)-methyläther], $C_{18}H_{23}NO_3$, Krystalle aus A. F. 198—200°, $[\alpha]_D^{25} = -118,1^\circ$ in A. — *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{24}NO_3Cl$, F. 273—275°, $[\alpha]_D^{24} = -111,1^\circ$ in W. — *Hydrojodid*, $C_{18}H_{24}NO_3J$, Krystalle aus W. F. 287—288° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -85,2^\circ$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{26}NO_3J$, Krystalle aus A. F. 245—248° (sintert bei 170—180°), $[\alpha]_D^{24} = -77,9^\circ$ in W. — *Heteroäthyl- α -isomorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3$, Krystalle bei Dest. im Hochvakuum, F. 161—162°, $[\alpha]_D^{22} = -205,1^\circ$ in Methanol. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{24}NO_3Cl$, F. 247—248° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -164,2^\circ$ in W. — *Hydrojodid*, $C_{19}H_{24}NO_3J$, Krystalle aus W. F. 264° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -132,7^\circ$ in W. — *Hydrobromid*, $C_{19}H_{24}NO_3Br$, F. 255—258° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -150,2^\circ$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3J$, F. 229—231° (Gasentw.). $[\alpha]_D^{24} = -131,3^\circ$ in W. — *Heteroäthylidihydro- α -isomorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3$, Krystalle aus A. F. 210—212°. $[\alpha]_D^{24} = -128^\circ$ in A. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{26}NO_3Cl$, F. 300° (Gasentw.). $[\alpha]_D^{24} = -125,7^\circ$ in W. *Hydrojodid*, $C_{19}H_{26}NO_3J$, F. 287° (Gasentw.). $[\alpha]_D^{24} = -99,5^\circ$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{28}NO_3J$, Krystalle aus absol. A. F. 256—258°, $[\alpha]_D^{24} = -86,1^\circ$ in W. — III. β -*Isomorphinreihe*. *Äthyl- β -isomorphin* (*β -Kodethylin*), $C_{19}H_{23}NO_3$, viscoses Öl, Dest. im Hochvakuum bei 170°. *Sulfat*, $C_{19}H_{25}NO_3S$, F. 195 bis 198°. $[\alpha]_D^{24} = -136,3^\circ$ in W. — *Perchlorat*, $C_{19}H_{24}NO_3Cl$, wl. in W. F. 264 bis 266° u. Zers. $[\alpha]_D^{25} = -113,2^\circ$ in 40%ig. A. — *Fumarat*, F. 172—175°. $[\alpha]_D^{24} = -100,3^\circ$ in A., ungenaue Analysen. — *Äthylidihydro- β -isomorphin*, glasige Fl., dest. im Hochvakuum bei 210°. — *Perchlorat*, $C_{19}H_{26}NO_3Cl$, F. 231—234°, $[\alpha]_D^{25} = -64,3^\circ$ in W. — *Pikrat*, $C_{25}H_{28}N_4O_{10}$, Krystalle aus 50%ig. A. F. 187—189°. $[\alpha]_D^{25} = -64,8^\circ$ in A. — *Heteroäthyl- β -isomorphin* (?), $C_{19}H_{23}NO_3$, F. 209—211°. $[\alpha]_D^{24} = -60,1^\circ$ in A. Darst. Brommorphid (5 g) in 100 cem absol. A. in einer Druckflasche 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Rest der Vakuumdest. in verd. HCl gel., mit $NH_3 + \dot{A}$. versetzt. 6 Fraktionen, die ersten beiden waren halogenfrei. — IV. γ -*Isomorphinreihe*. *Äthyl- γ -isomorphin* (*γ -Kodethylin*), $C_{19}H_{23}NO_3$, F. 183—184°. $[\alpha]_D^{22} = -75^\circ$ in Methanol. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{24}NO_3Cl$, F. 298—300° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -62,7^\circ$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3J$, Krystalle aus 70%ig. A. F. 252—253° (Gasentw.). $[\alpha]_D^{21} = -40,8^\circ$ in W. — *Äthylidihydro- γ -isomorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3$, Krystalle aus Essig-äther, F. 158—159°, $[\alpha]_D^{23} = -36,2^\circ$ in Methanol. *Neutrales Fumarat*, $C_{40}H_{46}N_2O_{10}$

Krystalle aus absol. A. F. 180—182°. $[\alpha]_D^{23} = -23,7^{\circ}$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3J$, Krystalle aus 70%_{ig}. A. F. 252—253°, $[\alpha]_D^{21} = -40,8^{\circ}$ in W. — *Heteropseudokodein* [γ -*Isomorphin* (alkoh.)-methyläther], $C_{18}H_{21}NO_3$, Krystalle aus absol. A. F. 239—241°, $[\alpha]_D^{23} = -79,5^{\circ}$ in Methanol. Vff. geben zwei Darst., vgl. Heteroisokodein. — *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{22}NO_3Cl$, ll. in W. F. 274—276° u. Zers. $[\alpha]_D^{22} = -48,6^{\circ}$ in W. — *Hydrojodid*, $C_{18}H_{22}NO_3J$, F. 185—188° u. Zers. $[\alpha]_D^{21} = -48,7^{\circ}$. — *Heterodihydrodopseudokodein* [*Dihydro- γ -isomorphin* (alkoh.)-methyläther], $C_{18}H_{23}NO_3$, Krystalle aus absol. A., sublimiert bei 175° im Hochvakuum. F. 235—237°. $[\alpha]_D^{25} = -83,4^{\circ}$ in A. — *Hydrobromid*, $C_{18}H_{21}NO_3Br$, F. 256—258°. $[\alpha]_D^{25} = -55,4^{\circ}$ in W. — *Hydrojodid*, $C_{18}H_{21}NO_3J$, F. 185—187°. $[\alpha]_D^{26} = -52,8^{\circ}$ in W. — *Heteroäthyl- γ -isomorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3$, F. 215—220° u. Zers. $[\alpha]_D^{23} = -43,5^{\circ}$ in Methanol. — *Hydrochlorid-dihydrat*, $C_{19}H_{24}NO_3Cl + 2H_2O$, ll. in W. F. 287—290° u. Zers. $[\alpha]_D^{23} = -30,5^{\circ}$ in W. — *Hydrojodid-Monohydrat*, $C_{20}H_{24}NO_3J + H_2O$, F. 276—277°, $[\alpha]_D^{22} = -23,2^{\circ}$ in W. — *Heteroäthyl-dihydro- γ -isomorphin*, $C_{19}H_{25}NO_3$, Krystalle aus absol. A., sublimiert im Hochvakuum bei 173°. — *Hydrochlorid u. Sulfat* krystallisieren nicht. *Hydrojodid*, $C_{19}H_{26}NO_3J$, F. 277—287°, $[\alpha]_D^{25} = -9,1^{\circ}$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3J$, aus 80%_{ig}. A. F. 250—252°, $[\alpha]_D^{25} = -7,2^{\circ}$ in W. — V. Verschiedenes. Darst. aus *Aminoxyd*. *Benzylmethylmorphin* [*Benzylmorphin* (alkoh.)-methyläther], $C_{24}H_{25}NO_4$, Prismen aus A. F. 236—238° u. Zers. $[\alpha]_D^{23} = -53,2^{\circ}$ in A. nach MAN-NICH; besser aus Heterokodein u. Benzylchlorid u. $NaOC_2H_5$. Isoliert als *Hydrochlorid*, $C_{25}H_{28}NO_3Cl$, Krystalle aus W. Dest. im Hochvakuum bei 180°. F. 233—236°. $[\alpha]_D^{28} = -88,9^{\circ}$ in W. *Saures Sulfat*, $C_{25}H_{29}NO_7S$, F. 247—249°. $[\alpha]_D^{25} = -90,1^{\circ}$ in W. *Jodmethylat*, $C_{26}H_{30}NO_3J$, F. 155—157°. $[\alpha]_D^{24} = -75,8^{\circ}$ in 50%_{ig}. A. — *Benzylmethyl-dihydromorphin*, $C_{26}H_{29}NO_3$, dargestellt durch Benzylierung des Heterodihydrokodsins. Dest. im Hochvakuum bei 210°. Die Base krystallisiert nicht. $[\alpha]_D^{25} = -89,1^{\circ}$ in A. — *Jodmethylat*, $C_{26}H_{32}NO_3J$, aus A. F. 155—157°, $[\alpha]_D^{24} = -54,6^{\circ}$ in W. — *Benzyl-dihydrodesoxy-morphin D*, $C_{24}H_{28}NO_3Cl$, Krystalle aus A. F. 248° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{23} = -34,4^{\circ}$ in A. — *Hydrobromid*, $C_{24}H_{28}NO_3Br$, F. 226—227°. $[\alpha]_D^{23} = -29,8^{\circ}$ in A. — *Perchlorat*, $C_{24}H_{28}NO_6Cl$, Krystalle aus A. F. 223—224° u. Zers. $[\alpha]_D^{24} = -51,5^{\circ}$ in A. — *Jodmethylat*, bildet gelbe Krystalle. Zers.-F. 70°. $[\alpha]_D^{24} = -25,8^{\circ}$ in Methanol. Es ist nicht stabil, keine Analyse möglich. (J. org. Chemistry 1. 194—208. Mai 1936. Virginia, Univ.) BEYER.

Walter Awe, *Über die Inhaltsstoffe des Klatschmohns (Papaver Rhoeas)*. Vorl. Mitt. Veranlaßt durch die Arbeit von SPÄTH, SCHMID u. STERNBERG (C. 1936. II. 795) teilt Vf. seine Ergebnisse über die Alkaloide der grünen unreifen Kapseln des Klatschmohns mit. Er zog diese mit Essigester aus u. extrahierte aus dem nach dem Abdest. des Essigesters verbliebenen Rückstand mit 2—3%_{ig}. Essigsäure das *Rhoeadin*, $C_{21}H_{21}O_6N$, Krystalle, F. 272—274° nach vorhergehender Sublimation, $[\alpha]_D^{19} = +243^{\circ}$ (Chlf.). Beim Erhitzen mit 5%_{ig}. HCl entsteht neben einem roten Farbstoff das *Rhocagenin*, $C_{20}H_{19}O_6N$, Prismen, F. 235—236°, $[\alpha]_D^{19} = +166^{\circ}$. — Eine Anzahl Farbrkk. des Rhoeadins ist im Vergleich mit anderen Alkaloiden angegeben. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 274. 439—45. Okt. 1936. Göttingen, Univ.) BEHR.

Mahan Singh, *Die optischen Drehungen von substituierten Campheranilsäuren*. Von nachfolgenden Campheranilsäuren, die durch 3—4-st. Erhitzen von Campher-säureanhydrid mit Aminen in äquimol. Mengen in Ggw. von geschm. Na-Acetat im Ölbad auf 120—150° erhalten waren, u. einigen ihrer Derivv. wurden die opt. Drehungen in Methylalkohol, Aceton, A. u. Methyläthylketon bei einer zwischen 17 u. 19° variierenden Temp. gemessen. Die im Referat verzeichneten Werte sind — wenn nichts anderes vermerkt — in A. ermittelt. — *o*-Äthylcampheranilsäure, $C_{18}H_{25}O_3N$, Krystalle (aus verd. A.), F. 171°; $[\alpha]_D = 31,2^{\circ}$. — *p*-Äthyl-, $C_{18}H_{25}O_3N$, F. 202—203°; $[\alpha]_D = 37,0^{\circ}$. — *m*-Aceto-, $C_{18}H_{23}O_4N$, F. 189—190°; $[\alpha]_D = 19,4^{\circ}$. — *p*-Aceto-, $C_{18}H_{23}O_4N$, F. 224—225°; $[\alpha]_D = 51,8^{\circ}$. — *m*-Nitro-, $C_{16}H_{20}O_5N_2$, F. 210°; $[\alpha]_D = 25,5^{\circ}$. — *p*-Nitro-, $C_{16}H_{20}O_5N_2$, F. 202—203°; $[\alpha]_D = 56,6^{\circ}$. — *m*-Amino-, $C_{16}H_{22}O_3N_2$, F. 196—197°; $[\alpha]_D = 42,8^{\circ}$. — *p*-Amino-, $C_{16}H_{22}O_3N_2$, F. 220—221°; $[\alpha]_D = 57,5^{\circ}$ (Methylalkohol). — *m*-Acetylamino-, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, F. 220—221°; $[\alpha]_D = 16,9^{\circ}$. — *p*-Acetylamino-, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, F. 234—235°; $[\alpha]_D = 42,5^{\circ}$. — *m*-Fluor-, $C_{16}H_{20}O_3NF$, F. 197°; $[\alpha]_D = 35,4^{\circ}$. — *p*-Fluor-, $C_{16}H_{20}O_3NF$, F. 180—181°; $[\alpha]_D = 18,5^{\circ}$. — *2'*-Nitro-4'-äthyl-, $C_{18}H_{24}O_5N_2$, F. 140,5°; $[\alpha]_D = -67,3^{\circ}$. — *2'*-Nitro-3'-fluor-, $C_{16}H_{19}O_5N_2F$, F. 131—132°; $[\alpha]_D = -19,4^{\circ}$. — *2'*-Nitro-4'-fluor-, $C_{16}H_{19}O_5N_2F$, F. 171°; $[\alpha]_D = -47,6^{\circ}$. — *2'*-Nitro-4'-aceto-, $C_{18}H_{24}O_6N_2$, F. 202—203°; $[\alpha]_D = 41,8^{\circ}$. — *o*-Äthylcamphorophenylimid, $C_{18}H_{23}O_2N$, F. 132—133°; $[\alpha]_D = 16,0^{\circ}$. — *p*-Äthylcamphorophenylimid, $C_{18}H_{23}O_2N$, F. 123°;

[α]_D = 15,9°. (J. Indian chem. Soc. 13. 467—74. Juli 1936. Lahore, Government Coll.)
BEHRLE.

Hans Fischer und Carl von Seemann, *Die Konstitution des Spirographishämins*. 37. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (36. vgl. C. 1936. II. 2921; vgl. auch C. 1936. II. 1940.) Nach einer umfassenden Übersicht über Blutfarbstoffe u. respirator. Pigmente stellen Vf. die Ergebnisse der analyt. Unters. des *Spirographishämins* durch O. WARBURG u. O. WARBURG u. NEGELEIN (C. 1933. I. 1295) dar. Es wird eine genaue Beschreibung der Gewinnungsmethode des *Hämins* gegeben. Spektrum des *Spirographishämins* in Pyridin-Ä.: I. 641,2—636; II. 593—575; III. 560,5—548,4; IV. 517,8... 495; E.-Abs. 440,7. R. d. I.: III, IV, II, I; in Chlf.: I. 649—641,2; II. 598 bis 583,5; III. 565—557; IV. 525—515,5; E.-Abs. 453. Durch Modellvers. mit *Oxorhodoporphyrin* u. durch Vergleich mit Derivv. des *Chlorophylls b* wurde die Existenz einer *Formylgruppe* in *Spirographishämin* wahrscheinlich gemacht. Bewiesen wurde sie durch Überführung in die *Carboxylgruppe* mittels HJ u. Luft u. durch die Überführung des *Oxims* in das *Nitril*. Spektrum des *Nitrils*: In Ä.: I. 584,7—575,7; II. 551,3 bis 546,1; III. 512,7—500,1; E.-Abs. 436,7. R. d. I.: II, III, I. Die Resorcinschmelze des *Spirographishämins* (sie lieferte ein Prod., welches verestert bei 196—197° schm.) zeigte, daß es nicht von *Rhodoporphyrin XV* ableitbar war. Red. des *Spirographisporphyrindimethylesters* in HCOOH mit Pd u. Reoxydation der völlig entfärbten Lsg. ergab ein Prod. mit dem F. 242—243° (unkorr.) (Spektrum in Ä.: I. 626,5—623,5; II. 574 bis 568,1; III. 531,7—525,7; IV. 506—486,6; E.-Abs. 432. R. d. I.: IV, III, I, II). Eine völlige Hydrierung der Formylgruppe konnte nachgewiesen werden. — Bei der Diazocessigesteranlagerung konnte die Rotverschiebung im Spektrum des *Spirographisporphyrins* als Bldg. einer Keton säureestergruppe gedeutet werden. Da Oximierung noch die typ. Blauverschiebung im Spektrum ergab, mußte noch auf das Vorhandensein einer Carbonylgruppe geschlossen werden. — Schließlich konnte die Identität des hydrierten *Spirographisporphyrindimethylesters* mit dem von H. FISCHER u. E. JORDAN (C. 1930. II. 3038) synthetisierten *1,2,3,5,8-Pentamethyl-4-äthylporphin-6,7-dipropionsäuredimethylester* (F. 252°) nachgewiesen werden. Da weiter bei der Resorcinschmelze des *Spirographishämins* das *Deuteroporphyrin IX* (*Dimethylester*, F. 219—220°) entstand u. sein Bromierungsprod. mit dem *Dibromdeuteroporphyrin IX* ident. ist, ist für *Spirographishämin* die Konst. einer *1,3,5,8-Tetramethyl-2-formyl-4-vinylhämin-6,7-dipropionsäure* bewiesen (Formel vgl. C. 1936. II. 1940), deren zugrundeliegendes Porphyrin die Zus. C₃₃H₃₂O₅N₄ hat. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 242. 133—57. 12/8. 1936. München, Techn. Hochsch.)
SIEDEL.

Igor Remesow und N. Tavaststjerna, *Die künstliche Darstellung östrogenen Stoffes aus gewissen Sterinen*. I. *Die Synthese östrogenen Substanz aus tierischen Sterinen*. Vf. untersuchen als Grundlage für ihre Verss. das UV-Absorptionsspektrum von Follikelhormon u. Agnosterin. Durch Abspaltung der Seitenkette des Agnosterins — unter Erhaltung seiner Ringstruktur — wurde ein Prod. synthetisiert, das ebenso wie die bei der Synthese auftretenden Zwischenprodd. noch nicht endgültig identifiziert werden konnte. Die Frage, ob das synthet. Prod. in seiner chem. Konst. dem Theelin ähnlich ist, oder ob es als neues Sterinderiv. von hoher östrogenen Wirksamkeit anzusehen ist, bleibt zu erklären. Der ALLEN-DOISY-Test u. andere biol. Verss. ergaben, daß das Endprod. der Synthese bei subcutaner Injektion in Dosen von 0,1 mg (in Öl) östrogen sehr wirksam ist. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 791—97. 15/10. 1936.)
BREDERECK.

Igor Remesow, *Die künstliche Darstellung östrogenen Stoffes aus gewissen Sterinen*. II. *Synthese eines Isomeren des Follikelhormons aus pflanzlichen Sterinen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch photochem. Oxydation von Ergosterin erhält Vf. Neo-Ergosterin. Die Seitenkette desselben wird oxydativ abgebaut u. dabei eine Verb. erhalten, die entweder Theelin oder eine diesem isomere Verb. darstellt. Das krystallin erhaltene synthet. Prod. hat die Formel C₁₈H₂₂O₂ u. eine physiol. Aktivität von 10⁷ Mäuseeinheiten/g. Seine Konst.-Formel ist noch zu ermitteln, u. seine physikal.-chem. Eig. sind mit denen des reinen Theelins zu vergleichen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 797—803. 15/10. 1936.)
BREDERECK.

R. R. Williams und J. K. Cline, *Synthese von Vitamin B₁*. Die früher (C. 1936. II. 1355) angekündigte Synthese des Vitamins B₁ aus I u. 4-Methyl-5-β-oxyäthylthiazol

*) Siehe auch S. 112 ff., 121, 131; Wuchsstoffe siehe S. 112.

***) Siehe auch S. 112, 118 ff., 127, 131, 232.

niedrigste D. Die D.D. der beiden verschiedenartig denaturierten Proteine liegen nahe beieinander. Bei Oberflächendenaturation ist die D. größer als bei Hitzedenaturierung. Weiterhin wurden die Vol.-Kontraktionen bei verschiedenem W.-Geh. bestimmt. Die maximale Kontraktion betrug bei nativem Protein 53, bei oberflächendenaturiertem 30 u. bei hitzedenaturiertem 24,5 cmm/g Substanz. Messungen der Vol.-Kontraktion der auf die beiden Weisen denaturierten Proteine in W.-A.-Mischungen deuten weitere Unterschiede in der Struktur der so denaturierten Proteine an. (J. biol. Chemistry 115. 519—28. Sept. 1936.) BREDERECK.

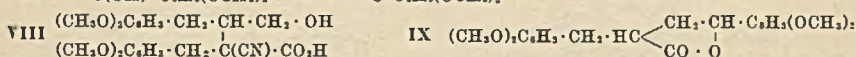
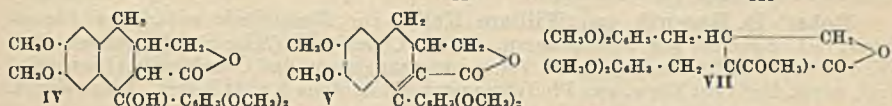
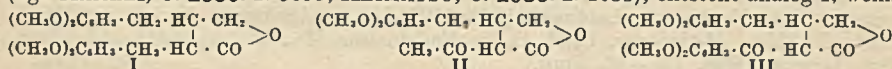
G. S. Adair und M. E. Adair, *Die Dichten von Proteinkristallen und die Hydratation von Proteinen*. (Vgl. C. 1936. I. 294.) Vff. bestimmen die D. von Proteinkristallen in wss. Medium. Sie führen Messungen aus an Edestin, Eialalbumin, Pferdeserumalbumin u. Hämoglobin, weiterhin an amorphem Euglobulin u. an durch Hitze denaturiertem Eialalbumin u. Hämoglobin. Die beobachtete D. ist eine Funktion der Zus. u. der Wasserstoffionenkonz. des Mediums. Möglicherweise sind die Kristalle sehr permeabel, wodurch ein dynam. Gleichgewicht mit allen Komponenten des Mediums eintritt. In allen untersuchten Fällen ist die D. der Kristalle deutlich geringer als die scheinbare D. des anhydratisierten Proteins in wss. Lsg. Der Beweis dafür, daß diese Herabsetzung der D. auf Anwesenheit von Hydratationswasser beruht, wird diskutiert. Das Pflanzenprotein Edestin hat eine erheblich größere D. als die untersuchten tier. Proteine. Die Hitzekoagulation der Proteine erhöht ihre D. nur schwach. Anwesenheit von Rohrzucker im Medium bewirkt einen Anstieg der Krystalldichte. Um zu beweisen, daß die relativ geringe D. der Proteinkristalle auf einer Hydratation beruht, leiten Vff. Formeln ab, die die beobachtete D. der Kristalle in Abhängigkeit von ihrer Zus. darstellen. Bestst. der spez. Voll. der krystallisierten Proteine zeigen, daß es unwahrscheinlich ist, daß die geringe D. der Proteinkristalle auf einer Vol.-Kontraktion beim Auflösen beruht. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. B. 120. 422—46. 1/7. 1936.) BREDERECK.

Harold P. Lundgren, *Assoziations- und Dissoziationsreaktionen des Thyreoglobulins*. (Vgl. HEIDELBERGER u. PEDERSEN, C. 1936. I. 4020.) Durch Unters. in der Ultrazentrifuge stellt Vf. fest, daß das Thyreoglobulinmolekül, dessen Mol.-Gew. etwa 700 000 beträgt, in Lsg. unter dem Einfluß solcher Faktoren, die die Ionisation des Moleküls vergrößern, in eine Reihe definierter kleinerer Bruchstücke zerfällt. Die Dissoziation nimmt zu mit sinkender Konz. an Protein, steigender Elektrolytkonz., steigender Temp. u. mit dem Abstand des p_H der Lsg. vom isoelekt. Punkt. Umgekehrt können sich die Bruchstücke wieder zu den großen Molekülen assoziieren. (Nature, London 138. 122. 18/7. 1936. Uppsala, Univ.) HAVEMANN.

E. P. Clark, *Helenalin*. I. *Helenalin, die bittere, niesenerregende, in Helenium autumnale vorkommende Substanz*. Aus dem Chlf.-Auszug der ganzen Pflanzen von Helenium autumnale wurde in 0,36% Ausbeute (ein Fall der stark wechselnden Ausbeuten) erhalten das Helenalin, C₁₅H₁₈O₄ (I), das schon beschrieben ist von REEB (J. Pharm. Elsaß-Lothringen 37 [1910]. 149) als Heleninsäure, C₈H₁₀O₂, u. von LAMSON (J. Pharmacol. 4 [1913]. 471) als Helenin, C₂₀H₂₅O₅. I bildet farblose, bitterschmeckende Kristalle (aus Bzl.), deren Staub heftiges Niesen verursacht, F. 167°; [α]_D²⁰ = -101,9° (A.), eine 1 : 5000 wss. Lsg. tötet ca. 3 g Goldfisch in 3 Stdn. Monoacetat, C₁₇H₂₀O₅, Kristalle, F. 184°. — *Methoxyacetylhelenalin*, C₁₈H₂₂O₆, aus I mit Methoxyessigsäureanhydrid in Pyridin, F. 135°. — *Tetrahydrohelenalin*, C₁₅H₂₂O₄, aus I mit H₂ (+ Pt), Nadeln, F. 176°. Acetat, C₁₇H₂₀O₆, F. 145°. — *Dibromhelenalin*, C₁₅H₁₆O₄Br₂, aus I mit Br in Chlf., Kristalle, F. 161°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1936—83. 9/10. 1936. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) BEHRLE.

Robert D. Haworth, William Kelly und Thomas Richardson, *Die Bestandteile natürlicher Phenolharze*. V. *Synthese von d,l-Matairesinoldimethyläther und d,l-Cubebinolid*. (IV. vgl. C. 1936. II. 1001.) Die l. e. beschriebene Rk. zwischen Safroxyd u. reaktionsfähigen CH₂-Gruppen ermöglichte die Synthese des d,l-Matairesinoldimethyläthers (I) u. der entsprechenden Methylendioxyverb., d,l-Cubebinolid. O-Methyleugenoloxyd setzt sich mit Na-Acetessigester in k. A. zu II um. Die Konst. von II wurde bewiesen durch Kondensation der Na-Verb. mit 3,4-Dimethoxybenzoylchlorid zu III, Cyclisierung mit methylalkoh. HCl zu IV, W.-Abspaltung u. Dehydrierung des entstandenen V zu der C. 1935. II. 1380 beschriebenen Verb. VI. Nach vergleichlichen Verrss., III nach den Verff. von CLEMPENSEN u. WOLFF-KISHNER in I zu verwandeln, wurde das Na-Deriv. von II mit 3,4-Dimethoxybenzylchlorid zu VII

kondensiert; dieses gibt bei der Hydrolyse mit methylalkoh. Ba(OH)₂ eine saure Fraktion, aus der I in äußerst geringer Ausbeute erhalten werden konnte. Es wurde dann gefunden, daß I in guter Ausbeute entsteht, wenn man O-Methyleugenoloxyl mit der Na-Verb. des 3,4-Dimethoxybenzylcyanessigsäuremethyl-esters kondensiert, das entstandene saure Prod. (wahrscheinlich VIII) erst mit verd. HCl erwärmt u. das so erhaltene ölige Lacton mit konz. HCl kocht. I gibt Dibrom- u. Di- u. Tetranitroderiv., die mit denen des natürlichen Matairesinols in Löslichkeitsverhältnissen u. Farbbrvk. sehr ähnlich sind; die Absorptionsspektren von l- u. d,l-I sind ident. Die stereochem. Verhältnisse bedürfen jedoch einer genaueren Unters. — Die I entsprechende Methylenedioxyverb., d,l-Cubebinol, der das d-Cubebinoäth u. die l-Hinokinin entsprechen (vgl. MAMELI, C. 1936. I. 3698; KEIMATSU, C. 1936. I. 1033), entsteht analog I, wenn



X (CH₃O)₂C₆H₃·CH₂·CH(CO·H)·CH₂·CO·C₆H₃(OCH₃)₂; von Saffroloxyl u. Na-3,4-Methylenedioxybenzylcyanessigsäuremethyl-ester ausgegangen wird. Das Absorptionsspektrum ist gegenüber dem von I nach Rot verschoben. — Die

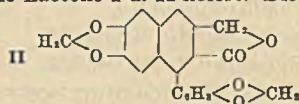
Verbb. IX, X u. XI wurden im Laufe ergebnisloser Vorverss. dargestellt.

Versuche. Me. = Methanol. α -Acetyl- β -3,4-dimethoxybenzylbutyrolacton, C₁₅H₁₈O₅ (II), aus O-Methyleugenoloxyl u. Na-Acetessigester in A. bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus Bzl.-Pae., F. 69—70°, Kp._{0,5} 218—220°, Fe-Rk. violettrot. α -3,4-Dimethoxybenzoyl- β -3,4-dimethoxybenzylbutyrolacton, C₂₂H₂₄O₇ (III), durch Umsetzung von II mit „molekularem“ Na in Bzl., Kochen mit 3,4-Dimethoxybenzoylchlorid u. Schütteln des durch Verd. mit W. u. Waschen mit verd. NaOH isolierten, in Bzl. + Ä. gel. Rk.-Prod. mit 5%_{ig}. NaOH. Nadeln aus Me., F. 125—126°, Fe-Rk. erst grün, dann violettrot. Lacton der 1-Oxy-6,7-dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure, C₂₂H₂₄O₇ (IV), durch Kochen von III mit methylalkoh. HCl. Nadeln aus Ä. + Pae., F. 124—126°, gibt keine Fe-Rk. Gibt beim Erhitzen mit KHSO₄ auf 180° das Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethyl-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäure, C₂₂H₂₂O₆ (V), Prismen aus Me. + Chlf., F. 216—217°, das beim Erwärmen mit Pb-Tetraacetat u. Eg. auf 80° in das Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure (VI), Prismen aus Me. + Chlf., F. 254°, übergeht. — α -Acetyl- α , β -bis-3,4-dimethoxybenzylbutyrolacton, C₂₄H₂₈O₇ (VII), aus der Na-Verb. von II u. 3,4-Dimethoxybenzylchlorid in Bzl. bei 100° im Rohr. Kp._{0,5} 270—280°. α , β -Bis-3,4-dimethoxybenzylbutyrolacton, d,l-Matairesinoldimethyläther, C₂₂H₂₆O₆ (I), in geringer Menge beim Kochen von VII mit methylalkoh. Ba(OH)₂ u. Kochen des Rk.-Prod. mit HCl, besser durch Kondensation von O-Methyleugenoloxyl mit 3,4-Dimethoxybenzylcyanessigsäuremethyl-ester in NaOC₂H₅-Lsg., u. Erhitzen des Rk.-Prod. erst mit verd., dann mit konz. HCl. Prismen aus Me., F. 106—107°, l. in konz. H₂SO₄ orange, auf Zusatz von etwas konz. HNO₃ braun; l-Matairesinoldimethyläther l. sich entgegen einer früheren Angabe (C. 1935. II. 1379) in konz. H₂SO₄ ebenfalls orange. d,l-Dibrommatairesinoldimethyläther, C₂₂H₂₄O₆Br₂, aus I u. 2 Mol Br in Eg. Nadeln aus Me., F. 109—110°, l. in H₂SO₄ hellbraun, mit HNO₃ rot. d,l-Dinitromatairesinoldimethyläther, C₃₂H₂₄O₁₀N₂, aus II u. konz. HNO₃ in Eg., gelbliche Nadeln aus Me. + Chlf., F. 179—180°, l. in H₂SO₄ rot, mit konz. HNO₃ orange. d,l-Tetranitromatairesinoldimethyläther, C₂₂H₂₂O₄N₄, bei kurzem Kochen von I mit konz. HNO₃. Fast farblose Tafeln aus Me. + Chlf., F. 185—186°. — 3,4-Dimethoxybenzylcyanessigsäuremethyl-ester, C₁₃H₁₅O₄N, aus der Säure u. 4%_{ig}. methylalkoh. HCl. Prismen aus Me., F. 75—76°. Analog 3,4-Methylenedioxybenzylcyanessigsäuremethyl-ester, C₁₂H₁₁O₄N, Prismen aus Me., F. 79 bis 80°. α , β -Bis-3,4-methylenedioxybenzylbutyrolacton, d,l-Cubebinolid, C₂₀H₁₈O₆, analog I aus dem vorigen u. Saffroloxyl in NaOC₂H₅-Lsg. Prismen aus Me., F. 106—107°.

l. in H_2SO_4 violettrot, mit HNO_3 rot. *d,l*-Dibromcubebinolid, $C_{20}H_{16}O_6Br_2$, Tafeln aus A., F. 119—120°, l. in H_2SO_4 rotviolett, mit HNO_3 braun. *d,l*-Dinitrocubebinolid, $C_{20}H_{10}O_{10}N_2$, gelbliche Prismen aus A., F. 160—161°, l. in H_2SO_4 rot, mit HNO_3 etwas heller. — α -3,4-Dimethoxybenzyl- γ -3,4-dimethoxyphenylbutyrolacton, $C_{21}H_{24}O_6$ (IX), aus dem γ -Lacton der β -3,4-Dimethoxybenzoyl- α -3,4-dimethoxybenzalpropionsäure u. $H_2 + PtO_2$ in Eg. unter Druck. Nadeln aus Me., F. 126—127°. Gibt mit $KMnO_4$ in alk. Lsg. β -3,4-Dimethoxybenzoyl- α -3,4-dimethoxybenzylpropionsäure (X), $C_{21}H_{24}O_7$, Nadeln aus Me., F. 107—108°. β -3,4-Dimethoxybenzoyl- α -2-brom-4,5-dimethoxybenzalpropionsäure, $C_{21}H_{19}O_6Br$ (XI). Das γ -Lacton, $C_{21}H_{19}O_6Br$ (orange Nadeln aus Me. + Chlf., F. 202°), entsteht beim Erhitzen von β -3,4-dimethoxybenzoylpropionsäurem Na mit 2-Brom-4,5-dimethoxybenzaldehyd u. Acetanhydrid auf 100°; die freie Säure entsteht beim Kochen des Lactons mit $NaOCH_3$ -Lsg. u. Ansäuern. Nadeln aus Me. + Chlf., F. 225°. *Methylester*, $C_{22}H_{23}O_7Br$, Nadeln aus Me., F. 140—141°. (J. chem. Soc. London 1936. 725—30. Juni.)

OSTERTAG.

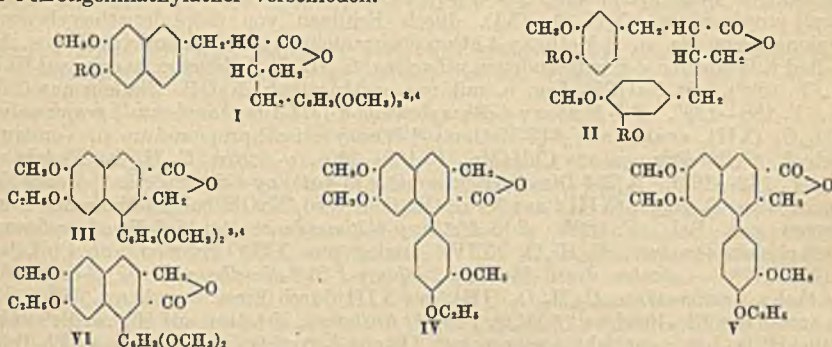
Robert D. Haworth und William Kelly, *Die Bestandteile natürlicher Phenolharze*. VI. *Synthese von Verbindungen, die mit Cubebinolid (Hinokinin) verwandt sind*. (V. vgl. vorst. Ref.) Nach früheren Verss. ist anzunehmen, daß Cubebinolid (Hinokinin) (vgl. vorst. Ref.) bei Einw. von Pb-Tetraacetat die Lactone I u. II liefert. Diese Verb.



werden zu Vergleichszwecken synthetisiert. Infolge der Empfindlichkeit von CH_2O_2 -Gruppen gegen saure Kondensationsmittel sind nicht alle früher zu solchen Synthesen angewandten Methoden hierzu geeignet. — Verss., l- oder *d,l*-Hinokinin in die Lactone I oder II überzuführen, waren erfolglos; Vff. erhielten entweder unverändertes Hinokinin oder amorphe Prodd., wahrscheinlich Brenzcatechinderiv., die sich in w. verd. Alkalien rasch auflösen u. dunkel färben. Dieses Verh. der CH_2O_2 -Gruppen steht im Widerspruch mit ihrer Beständigkeit bei der Synthese von Dehydroanhydripropodophyllin (C. 1936. II. 1001). — 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-methylenedioxyphenyl]-naphthalin-2,3-dicarbonsäure. Das Anhydrid $C_{20}H_{10}O_7$ entsteht aus 3,4-Methylenedioxyphenylpropionsäure u. Acetanhydrid bei 170°. Gelbe Prismen aus Eg., F. 244—246°. *Methylester* $C_{22}H_{16}O_8$, aus dem Anhydrid u. methylalkoh. HCl. Prismen aus Me. + Chlf., F. 214—215°. — *Methylenedioxybenzol*, aus 4,5-Dibrom-1,2-methylenedioxybenzol mit Na-Amalgam u. 70%ig. Me. bei 24-std. Kochen. Kp. 172°. β -[3,4-Methylenedioxybenzoyl]-propionsäure, aus Methylenedioxybenzol, Bernsteinäureanhydrid u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol. Prismen aus W., F. 136°. β -[3,4-Methylenedioxybenzoyl]- α -[3,4-methylenedioxybenzal]-propionsäure, $C_{19}H_{14}O_7$, aus dem Na-Salz der vorigen, Piperonal u. Acetanhydrid bei 100° über das γ -Lacton $C_{19}H_{12}O_6$ (grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 236 bis 237°), das mit sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. verseift wird. Nadeln aus Me., F. 193°. β -[3,4-Methylenedioxybenzoyl]- α -[3,4-methylenedioxybenzal]- β -methylpropionsäure, $C_{20}H_{14}O_7$, aus dem vorigen u. CH_2O in verd. NaOH. Krystalle aus Bzl., F. 184—185°. Gibt bei Einw. von Eg. u. konz. HCl, Erhitzen mit 5%ig. NaOH, Ansäuern u. nachfolgendem 1-std. Erhitzen auf 100° das Lacton der 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-methylenedioxyphenyl]-2-oxymethylnaphthalin-3-carbonsäure, $C_{20}H_{12}O_8$ (I), Prismen aus Me. + Chlf. oder durch Vakuumsublimation, F. 264°. Gibt mit $KMnO_4$ 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-methylenedioxyphenyl]-naphthalin-2,3-dicarbonsäure. — *Bis*-[3,4-methylenedioxyphenyl]-methylbernsteinsäure, $C_{19}H_{16}O_8$, durch Umsetzung von Methylenedioxybenzol u. Oxymethylenbernsteinsäureäthylester in Eg. + H_2SO_4 u. Hydrolyse des Prod. mit methylalkoh. KOH. Prismen aus verd. Essigsäure, sintert bei 130°, schm. bei 140°. Verss. zur Überführung in ein Ketotetralinderiv. waren erfolglos. — α -[3,4-Methylenedioxybenzoyl]- β -[3,4-methylenedioxybenzyl]-butyrolacton, $C_{20}H_{16}O_7$, aus der Na-Verb. des α -Acetyl- β -[3,4-methylenedioxybenzyl]-butyrolactons u. 3,4-Methylenedioxybenzoylchlorid in Bzl. erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 100°; Isolierung über das Na-Salz der Säure. Prismen aus Bzl., F. 136—137°. Gibt mit $FeCl_3$ in A. allmählich eine violette Färbung. Lacton der 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-methylenedioxyphenyl]-3-oxymethyl-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäure, $C_{20}H_{14}O_8$, aus dem vorigen durch Erwärmen mit methylalkoh. HCl u. Erhitzen des Rk.-Prod. mit $KHSO_4$ auf 155°. Prismen aus A. + Chlf., F. 228—229°. Gibt beim Erhitzen mit Pd-Schwarz auf 220° das Lacton der 6,7-Methylenedioxy-1-[3,4-methylenedioxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-car-

bonsäure, C₂₀H₁₂O₆ (II), Prismen aus Eg., F. 273—275°. (J. chem. Soc. London 1936. 745—47. Juni.) OSTERTAG.

Robert D. Haworth und William Kelly, *Die Bestandteile natürlicher Phenolharze*. VII. *Arctigenin*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Das durch Spaltung des Glucosids Arctiin aus den Samen von *Arctium Lappa* L. erhaltliche Arctigenin (SHINODA, C. 1930. I. 2568) ist von OMAKI (C. 1935. II. 3664) als Monomethyläther des *l*-Matairesinols (I oder II, R = H) erkannt worden. Vff. haben durch Synthese der racem. Lactone I u. II (R = C₂H₅) festgestellt, daß dem *l*-Arctigenin die Formel I zukommt. *l*-Arctigeninäther gibt mit Pb-Tetraacetat 2 Lactone, F. 224° u. 248°, die durch Vergleich mit synthet. Präparaten als III u. IV erkannt wurden. Die Bldg. dieser Verbb. ist nur mit der Formel I zu erklären. Die bei der Dehydrierung von II (R = C₂H₅) zu erwartenden Lactone V u. VI wurden ebenfalls synthetisiert; sie sind von den Prodd. aus *l*-Arctigeninäthyläther verschieden.



Versuche. Me. = Methanol. *l*-Arctigeninäthyläther (I, R = C₂H₅), aus *l*-Arctigenin u. Diäthylsulfat in alkoh. KOH auf dem W.-Bad. Öl. Gibt mit Br in Eg. ein Dibromderiv., C₂₃H₂₆O₆Br₂, Prismen aus Me., F. 128—129°, mit HNO₃ in k. Eg. ein Dinitroderiv., C₂₃H₂₆O₁₀N₂, gelbliche Nadeln aus Chlf. + Me., F. 166—167°. — 3-Methoxy-4-äthoxybenzoesäure, aus 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd u. KMnO₄ in sd. NaHCO₃-Lsg. F. 195°. Chlorid, Prismen aus PAe., F. 73°, Kp._{0,2} 158—160°. O-Äthyleugenoloxyd, C₁₂H₁₆O₃, durch Schütteln von O-Äthyleugenol mit J u. HgO in feuchtem Ä. Prismen aus PAe., F. 37—38°, Kp._{0,2} 137—138°. — α-Cyan-β-[3-methoxy-4-äthoxyphenyl]-acrylsäure, C₁₃H₁₃O₄N, aus 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd u. Na-Cyanessigester in alkoh. NaOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 212—213°. Gibt mit 2%ig. Na-Amalgam in W. unter Durchleiten von CO₂ α-Cyan-β-[3-methoxy-4-äthoxyphenyl]-propionsäure, C₁₃H₁₆O₄N, Prismen aus Bzl., F. 152—153°; Methylester, C₁₄H₁₇O₄N, Tafeln aus Me., F. 61—62°. — 3-Methoxy-4-äthoxybenzoylessigsäureäthylester, C₁₄H₁₈O₅, aus 3-Methoxy-4-äthoxybenzoylchlorid, Acetessigester u. NaOC₂H₅ in A. + Ä. Prismen aus Me., F. 79—80°, gibt braune FeCl₃-Rk. Gibt bei Kondensation mit Bromessigester in NaOC₂H₅-Lsg. u. nachfolgendem Kochen mit 20%ig. H₂SO₄ u. mit 5%ig. methylesteralkoh. KOH β-3-Methoxy-4-äthoxybenzoylpropionsäure, C₁₃H₁₆O₅, Nadeln aus Bzl., F. 136—137°. — β-3,4-Dimethoxybenzyl-α-3-methoxy-4-äthoxybenzylbutyrolacton, *d,l*-Arctigeninäthyläther, C₂₃H₂₈O₆ (I, R = C₂H₅), durch Umsetzung von Na-α-Cyan-β-3-methoxy-4-äthoxyphenylpropionsäuremethylester mit O-Methyleugenoloxyd bei gewöhnlicher Temp. (4 Tage) u. Erwärmen des Rk.-Prod. mit HCl. Tafeln aus Me., F. 105—106°. Dibromderiv., C₂₃H₂₈O₆Br₂, Nadeln aus Me., F. 88—89°. Dinitroderiv., C₂₃H₂₆O₁₀N₂, gelbliche Nadeln aus Chlf. + A., F. 159°. α-3,4-Dimethoxybenzyl-β-3-methoxy-4-äthoxybenzylbutyrolacton, C₂₃H₂₈O₆ (II, R = C₂H₅), analog aus O-Äthyleugenoloxyd u. Na-α-Cyan-β-3,4-dimethoxyphenylpropionsäuremethylester. Prismen aus Me., F. 95—96°. Dibromderiv., C₂₃H₂₆O₆Br₂, Nadeln aus Me., F. 99—100°. Dinitroderiv., C₂₃H₂₆O₁₀N₂, gelbliche Nadeln aus Chlf. + A., F. 172—173°. — α-Acetyl-β-3-methoxy-4-äthoxybenzylbutyrolacton, C₁₆H₂₀O₅, aus O-Äthyleugenoloxyd u. Na-Acetessigester in A. Nadeln aus Bzl.-Ä., F. 87—88°. Gibt purpurne FeCl₃-Rk. — α-3,4-Dimethoxybenzyl-β-3-methoxy-4-äthoxybenzylbutyrolacton, C₂₃H₂₆O₇ (VII), aus dem Na-Deriv. des vorigen u. 3,4-Dimethoxybenzoylchlorid in Bzl.; man kocht das Rk.-Prod. 1 Stde., dest. das Bzl. größtenteils ab, verd. mit Ä. u. schüttelt mit 5%ig. NaOH; bei nachfolgendem Ansäuern Tafeln aus Me., F. 129—130°, gibt grüne FeCl₃-Rk.

α -3-Methoxy-4-äthoxybenzoyl- β -3,4-dimethoxybenzylbutyrolacton, C₂₃H₂₆O₇ (VIII), analog aus α -Acetyl- β -3,4-dimethoxybenzylbutyrolacton u. 3-Methoxy-4-äthoxybenzoylchlorid. Tafeln aus Me., F. 123—124°, gibt grüne FeCl₃-Rk. Lacton der 6-Methoxy-7-äthoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethyl-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäure, C₂₃H₂₄O₆ (IX), durch Erwärmen von VII mit methylalkoh. HCl. Würfel aus Chlf.-Me., F. 189—190°. Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3-methoxy-4-äthoxyphenyl]-3-oxymethyl-3,4-dihydronaphthalin-2-carbonsäure, C₂₃H₂₄O₈ (X), analog aus VIII. Prismen aus Chlf.-Me., F. 192 bis 193°. — Lacton der 6-Methoxy-7-äthoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure, C₂₃H₂₂O₆ (VI), aus IX mit Pb-Tetraacetat in Eg. bei 80°. Prismen aus Chlf.-Me., F. 243—244°. Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3-methoxy-4-äthoxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure, C₂₃H₂₂O₈ (IV), aus X oder (neben III) aus l-Arctigeninäthyläther bei der Einw. von Pb-Tetraacetat. Cremefarbene Prismen aus Chlf. + Me., F. 247—248°. — β -[3,4-Dimethoxybenzoyl]- α -[3-methoxy-4-äthoxybenzal]-propionsäure, C₂₂H₂₄O₇ (XI), durch Erhitzen von β -3,4-dimethoxybenzoylpropionsäurem Na u. 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd mit Acetanhydrid aus dem W.-Bad u. Verseifen des entstandenen γ -Lactons, C₂₂H₂₂O₆ (goldgelbe Nadeln aus Chlf.-Me., F. 180°), mit NaOCH₃-Lsg. u. mit wss.-methylalkoh. NaOH. Nadeln aus Chlf.-Me., F. 188—189°. β -3-Methoxy-4-äthoxybenzoyl- α -[3,4-dimethoxybenzal]-propionsäure, C₂₂H₂₄O₇ (XII), analog aus β -[3-Methoxy-4-äthoxybenzal]-propionsäure u. Veratrinaldehyd. Gelbe Prismen aus Chlf.-Me., F. 189—190°. γ -Lacton, C₂₂H₂₂O₆, Nadeln aus Bzl., F. 162—163°. β -[3,4-Dimethoxybenzoyl]- α -[3-methoxy-4-äthoxybenzal]- β -methylenpropionsäure, C₂₃H₂₄O₇ (XIII), aus XI u. CH₂O in verd. NaOH bei gewöhnlicher Temp. Prismen aus Bzl., F. 180°. β -[3-Methoxy-4-äthoxybenzoyl]- α -[3,4-dimethoxybenzal]- β -methylenpropionsäure, C₂₃H₂₄O₇ (XIV), analog aus XII. Prismen aus Chlf.-Bzl., F. 176—177°. — Lacton der 6-Methoxy-7-äthoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-2-oxymethylnaphthalin-3-carbonsäure, C₂₂H₂₂O₆ (III), aus XIII durch Einw. von konz. HCl + Eg., Erwärmen des Rk.-Prod. mit 10⁰/₁₀ig. NaOH, Ansäuern, Erhitzen auf 100° u. Behandeln mit NaHCO₃-Lsg.; entsteht ferner neben IV aus l-Arctigeninäthyläther u. Pb-Tetraacetat in Eg. Nadeln aus Chlf.-Me., F. 223—224°. Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3-methoxy-4-äthoxyphenyl]-2-oxymethylnaphthalin-3-carbonsäure, C₂₃H₂₂O₆ (V), analog dem vorigen aus XIV, Nadeln aus Chlf.-Me., F. 214—215°. — Absorptionsspektren des l-Arctigeninäthyläthers u. der synthet. Lactone I u. II in A. s. Original. (J. chem. Soc. London 1936. 998—1003. Juli. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) Og.

F. Hauschild, Darstellung eines hochwirksamen Fischgiftes aus *Cortex Piscidae erythrinae*. Aus dem PAc.-Extrakt der Wurzelrinde von *Piscidia erythrina* wurde das schon von DANCKWORTT u. SCHÜTTE (C. 1934. II. 2093) isolierte Sterin erhalten. Aus dem nach Abtrennen des Sterins verbliebenen Öl ließ sich durch mehrmaliges Umfällen der äth. Lsg. mit PAc. ein noch in Verdünnungen von 1:80 Millionen für kleine Fische giftiger „Wirkstoff“ (I) als gelbliches, amorphes, opt. inakt. Pulver, F. 72°, gewinnen. Verseifung mit alkoh. Kali ergab Krystalle vom F. 78—79°, die in Verdünnungen von 1:1 bis 1:10 Millionen auf Fische noch fast wirkungslos waren, in höheren Konz. Giftwrkg. zeigten. Verseifung mindert also die Wrkg. von I stark herab. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 274. 388—92. Okt. 1936. Leipzig, Univ.) BEHRLE.

Robert D. Coghil and Julian M. Sturtevant, An introduction to the preparation and identification of organic compounds. New York: McGraw-Hill 1936. (239 S.) 12°. 1.75.

Lucius Junius Desha, Organic chemistry: the chemistry of the compounds of carbon. London: McGraw-Hill 1936. (765 S.) 21 s.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Georges Bohn, Einige neue Gesichtspunkte der Zellforschung. (Scientia 60. ([3] 30.) 205—13. 1/10. 1936. Paris, Sorbonne.) STUMMEYER.

Frederick Gowland Hopkins, Der Einfluß des chemischen Denkens auf die Biologie. (Science, New York. [N. S.] 84. 255—60. 18/9. 1936. Cambridge, Univ.) SCHMIDT-TH.

Wilhelm Milbradt, Der Einfluß der Grenzstrahlen auf die Haut. Chemische Untersuchungen. (Vgl. C. 1936. II. 2563.) Untersucht wurde die Einw. der Grenzstrahlen auf die Schwankungen des W.-Geh. der bestrahlten Haut, auf die Veränderungen der Anionen (Cl, PO₄), der Kationen (Ca, Mg, K u. Na) u. der organ. Substanzen: Zucker,

Cholesterin u. Phosphatide. (Dermatol. Wschr. 103. 918—31. 959—64. 4/7. 1936. Leipzig, Univ.-Hautklin.) MAHN.

W. E. Curtis, F. Dickens und S. F. Evans, Die „spezifische Wirkung“ von *Ultrakurzwellen*. Vff. zeigen an mehreren Beispielen, daß Beobachtungen anderer Autoren, die für die Kurzwellentherapie außer der therm. noch eine spezif. Wrkg. wahrscheinlich machen, nicht zu Recht bestehen. (Nature, London 138. 63—65. 11/7. 1936.) JUZA.

Carl Voegtlin und J. W. Thompson, *Lysin und bösartiges Wachstum*. I. Die Aminosäure *Lysin* als Faktor, der das Geschwulstwachstum reguliert. Eine Kost, die für das n. Wachstum von Ratten unzureichend war u. die die Entw. von Spontantumoren verhinderte, wurde durch Lysinzusatz vervollständigt, so daß n. Wachstum u. Tumorstadium erfolgte. Cystin, Histidin oder Arginin waren ohne Wrkg. (Publ. Health Rep. 51. 1429—36. 16/10. 1936. U. S. A., Nat. Inst. of Health.) KREBS.

Robert Willheim und Kurt Stern, Die Wege und Ergebnisse chemischer Krebsforschung. Wien: Aesculap-Verl. (Komm.: Fleischer, Leipzig) 1936. (473 S.) gr. 8°. M. 9.—; Lw. M. 10.20.

E₉. Enzymologie. Gärung.

As. Zlataroff, *Cadmium und die Oxydationsenzyme*. Verss. über die Wrkg. von Cd-Salzen auf H₂O₂, sowie auf die katalat. u. peroxydat. Wrkg. von Blut- u. Leberkatalase ergaben folgendes. Die Salze haben für sich allein eine ausgeprägte katalat. u. peroxydat. Wrkg. Dabei wirken Chlorid, Nitrat u. Acetat stärker peroxydat. als katalat., während es bei CdSO₄ umgekehrt ist. Die Stärke der katalat. Wrkg. nimmt ab in der Reihe Acetat > Sulfat > Chlorid > Nitrat, die der peroxydat. Wrkg. in der Reihe Acetat > Chlorid > Nitrat > Sulfat. — Blutkatalase u. Leberkatalase werden von hohen Konz. an CdCl₂ u. Cd-Acetat gehemmt, von deren niedrigen Konz. jedoch gefördert. — Cd(NO₃)₂ hemmt in allen geprüften Konz. die Blutkatalase; hohe Konz. hemmen die Leberkatalase, während niedrige Konz. dieses Enzym nicht beeinflussen. — CdSO₄ fördert (im Gegensatz zu den anderen Cd-Salzen) in hohen Konz. die Blutkatalase; mittlere Konz. hemmen, verd. Lsgg. sind ohne Einfluß. Leberkatalase wird durch hohe Konz. an CdSO₄ gehemmt, während niedrige Konz. unwirksam sind. — Die *Peroxydase* des Blutes wird durch CdCl₂, Cd(NO₃)₂ u. Cd-Acetat gefördert, durch CdSO₄ in hohen Konz. gehemmt, in niedrigen Konz. nicht beeinflußt. (Biochem. Z. 284. 448—54. 19/3. 1936. Sofia, Univ.) HESSE.

H. v. Euler, *Flavinenzyme*. Vortrag über Flavineh. verschiedener Organe u. von Hefe (vgl. C. 1934. I. 3875. II. 631), Zusammenhang mit Vitamin-B₂-Wrkg. (vgl. C. 1934. II. 1945). — Lactoflavin, Ooflavin sowie ein Präparat von „Lumiflavin“ aus Leber steigern die Atmung von Milchsäurebakterien (*Thermobacterium helveticum*) in gleicher Weise. Diese Atmungssteigerung wird durch 0,001-mol. KCN nicht gehemmt. — Hierzu Diskussionsbemerkungen von **R. Kuhn, O. Meyerhof u. P. Karrer**. (Congr. int. Quim. pura apl. 9 V. 147—51. 1934. Stockholm.) HESSE.

E. Hofmann, *Über die Glykosidasen der Spalthefen (Schizosaccharomyceten)*. Im Anschluß an seine frühere Mitt. (C. 1936. II. 2731) weist Vf. darauf hin, daß es nicht möglich ist, die mannigfachen glykosidat. Wrkgg. auf einige wenige Carbohydrasen zurückzuführen, u. daß es überdies erforderlich ist, zur Klärung von Spezifitätsfragen Enzympräparate verschiedener Herkunft heranzuziehen. In Fortsetzung der Unterss. über Nichtidentität von Maltase u. Saccharase (C. 1935. I. 92) wird nun gezeigt, daß Schizosaccharomyces octosporus, Schizos. Pombe u. Schizos. mellacei *Maltase* u. *α-Methylglucosidase* enthalten, die ein pH-Optimum von etwa 4,5 aufweisen, während die entsprechenden Enzyme der gewöhnlichen Kulturhefen bei pH = 6,2—6,8 optimal wirken. Eine Identität der beiden Enzyme ist bisher nicht erwiesen. In den genannten Hefen findet sich auch *Saccharase*. Die Präparate zerlegen auch *Raffinose*, u. zwar lediglich zu Fructose u. Melibiose, wobei die Spaltung höchstwahrscheinlich durch dasselbe Ferment erfolgt wie die Rohrzuckerspaltung. Weiter wird gezeigt, daß *Maltase* u. *Melibiose* (also eine spezielle *α-Galaktosidase*) nicht ident. sind. (Biochem. Z. 287. 271—75. 1936.) HESSE.

André Lwoff und Marguerite Lwoff, *Die Natur des Faktors V*. Unter Anwendung von *H. parainfluenzae* als physiolog. Test, konnte festgestellt werden, daß der unerläßliche, thermolabile Vermehrungsfaktor *V* gewisser Bakterien manche Eigg. einer Co-Dehydrase besitzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 520—22. 7/9. 1936.) NORD.

Norman Evers und Wilfred Smith, *Die Messung der proteolytischen Wirksamkeit von Pankreaspräparaten*. Die Arbeitsweise der Pharmacopoea Britannica 1932 zur Unters. der proteolyt. Wrkg. von Pankreaspräparaten wird nicht als ausreichend angesehen. Es werden entsprechende Abänderungen vorgeschlagen, wobei gereinigtes Casein verwendet wird u. vor dem bei Titration nach SØRENSEN erforderlichen Zusatz von Formalin auf $pH = 7$ eingestellt wird. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 392—96. Juli-Sept. 1936. London, Lab. of ALLEN and HANBURY'S Ltd.) HESSE.

Fuyutaro Itzioka, *Über die proteolytischen Fermente der Pankreasdrüse des Kaninchens*. I. *Über die proteolytischen Fermente des Macerationssaftes von Pankreas und Dünndarmschleimhaut des Kaninchens*. Im Macerationssaft der Pankreasdrüse von Kaninchen wurde Trypsinwrkg. ($pH = 7,0-8,0$) festgestellt. Auch bei schwach saurer Rk. ($pH = 5,5-6,0$) findet sich noch eine deutliche proteolyt. Wrkg. Eine außerdem vorhandene Peptidasewrkg. ($pH = 7,0-8,0$) rührt wahrscheinlich von Gewebepeptidase her. Histozyminwrkg. ist nicht vorhanden. Die Chloracetylaminosäuren werden durch den Macerationssaft angegriffen, Benzoylglycin (I) u. Bromisocapronylglycin (II) dagegen nicht; Benzoylleucylglycin u. Bromisocapronylglycin werden hydrolysiert. — Im Macerationssaft der Dünndarmschleimhaut des Kaninchens wurden Trypsin sowie Erepsin ($pH = 7,0-8,0$) nachgewiesen. Die Verb. I u. II sowie auch Benzoyldiglycin werden von Dünndarmschleimhaut nicht gespalten. (J. Biochemistry 24. 139—51. Juli 1936. Kyoto, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtseh.] HESSE.

Jacinto Steinhardt, *Inaktivierung des kristallisierten Pepsins*. Die Inaktivierung von kristallin. Pepsin in Lsgg. von konstantem Ionengeh. auf der alkal. Seite des Stabilitätsmaximums (zwischen $pH = 6,2$ u. $6,45$) erfolgt monomolekular mit einer Geschwindigkeit, welche umgekehrt proportional $\frac{1}{5}$ der Wasserstoffionenkonz. ist. Vf. vermutet hiernach das Vorhandensein eines unstabilen Pepsinions, das durch Dissoziation von 5 sauren Gruppen entsteht mit Dissoziationskonstanten von nahezu $1,7 \times 10^{-7}$. (Nature, London 138. 74—75. 11/7. 1936. Kopenhagen, Univ.) HESSE.

Friedrich Rennkamp und Bruno Schuler, *Quantitative Bestimmung der Blutdiastase*. Bei der von OTTENSTEIN zur quantitativen Best. der Diastase im Blut angegebenen Methode geht der zum quantitativen Nachweis benutzte Spaltungsvorgang des Glykogens ohne strenge Einhaltung der Wasserstoffionenkonz. vor sich. Das zur Prüfung der Spaltbarkeit der Blutdiastase benutzte Glykogen enthält in wechselnden Mengen akt. Diastase. Diese im Glykogen in ungleichen Mengen enthaltene Diastase wird durch Aktivatoren in hohem Maße beeinflusst, die im Blut vorhanden sind, welches der Prüfung auf seine amyolyt. Spaltkraft unterworfen wird. Die völlig irreversible Inaktivierung der im Glykogen enthaltenen Diastase gelingt durch Erhitzen nicht. Aus diesen Gründen ist es unmöglich, mit der Methode nach OTTENSTEIN quantitative Bestst. der Blutdiastase auszuführen. (Klin. Wschr. 15. 1473—77. 10/10. 1936. Bonn, Medizin. Klinik.) BAERTICH.

Renata Catinari Ciabó, *La dottrina delle fermentazioni*. Casalbordino: N. De Arcangelis 1936. (23 S.) 8°.

E₃, Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Inga-Britta Eriksson-Quensel und The Svedberg, *Sedimentation und Elektrophorese des Proteins des Tabakmosaikvirus*. Vff. untersuchen das Protein des Tabakmosaikvirus mit der Ultrazentrifuge u. durch Elektrophoreseverss. In bezug auf das Mol.-Gew. wurde beträchtliche Inhomogenität festgestellt. Verteilungskurven wurden berechnet. Die Lage der Maxima u. die Dispersion ändern sich mit dem pH . Bei $pH = 6,8$ haben ca. 65% des Materials ein Mol.-Gew. zwischen 15 u. $20 \cdot 10^6$, wenn man die Asymmetriekonst. gleich der anderer hochmolekularer Proteine annimmt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß natives Virusprotein in bezug auf das Mol.-Gew. homogen ist. Die elektrophoret. Unters. zeigen, daß das Virusprotein chem. wohl definiert u. prakt. homogen ist. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1863—67. 9/10. 1936.) BRED.

Konrad Bloch, *Über eine Phosphatidsäure aus humanen Tuberkelbacillen*. (Vgl. C. 1936. II. 2395.) Dem phosphorhaltigen Lipoidkomplex aus humanen Tuberkelbacillen liegt das Magnesiumsalz einer stickstofffreien Phosphatidsäure zugrunde. Als Begleitsubstanzen, die diesem Phosphatid nicht in chem. Bindung angehören, lassen sich Ammonsalze, ein wasserlösliches Polysaccharid u. wachsartige Bestandteile abtrennen. Vf. beschreibt die Darst. der Pb-Verb. einer organ. Phosphorsäure, aus der nach Abspaltung des Bleis eine Substanz erhalten wird, der auf Grund ihres P-Geh.

(3,8%) u. der Titrierbarkeit als zweibas. Säure die Konst. einer Diglyceridphosphorsäure zugeschrieben wird. Die wachsartigen Bestandteile besitzen ein Mol.-Gew. von ca. 980. Die hydrolyt. Spaltung liefert als Hauptbestandteil das Kaliumsalz einer Wachssäure, welche mit dem unverseifbaren Wachs von ANDERSON ident. ist. Das Phosphatid zeigte die spezif. Rk. der Granulombldg. im histolog. Bild. (Hoppe-Seyler's *Z. physiol. Chem.* **244**. 1—13. 24/10. 1936.)
BREDERECK.

F. M. Belousskaja und **L. G. Bronstein**, *Die Bildung des Toxins des Bacillus enteritidis Gärtner in rohem und gekochtem Fleisch bei verschiedenen Lagerungstemperaturen*. Gekochtes, durch Bac. Gärtner infiziertes Fleisch wird tox. nach 2—3 Tagen beim Aufbewahren bei 35—37°, bei 16—23° bildet sich das Toxin nach 3—6 Tagen, u. bei 0 bis +4° konnte nach 14—27 Tagen keine Toxinbildung beobachtet werden. Die Toxinbildung ist von einer Veränderung der Rk. des Mediums in die Richtung der Alkalität begleitet. — Bei frischem Fleisch konnten eindeutige Ergebnisse nicht erzielt werden, was auf den Einfluß der Mikroflora des frischen Fleisches zurückgeführt werden kann. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] **4**. Nr. 2. 102—15. 1935. Moskau, Zentralinst. f. Ernähr.)
KLEVER.

F. M. Belousskaja und **L. G. Bronstein**, *Der Einfluß von Kohlensäure auf das Toxin des Bacillus Gärtner*. (Vgl. vorst. Ref.) Kohlensäure bewirkt auch in hohen Konz. keine Zerstörung des Toxins des Bac. Gärtner, wohl wird aber die Toxinbildung verlangsamt. Die Verss., die mit künstlichen Nährböden durchgeführt wurden, berechtigen zu der Auffassung, daß CO₂ kein geeignetes Mittel zum Schutz der Nahrungsmittel vor der Toxinbildung darstellt. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] **4**. Nr. 2. 116—25. 1935. Moskau, Zentralinst. f. Ernähr.-Forsch.)
KLEVER.

Léon Velluz, *Neutralisierende Wirkung, in vitro, des Schwefelkohlenstoffes auf das Tetanustoxin*. Schon geringe CS₂-Mengen neutralisieren völlig die tox. Wrkg. des Tetanustoxins; denn entsprechende Mischungen von Tetanustoxin-CS₂ lösen, intravenös injiziert (Meerschweinchen, Kaninchen), keine Tetanus Symptome aus. Diese schwefelhaltige Substanz ist wenig l. in W. (Sättigungsgrenze 2:1000). Die Geschwindigkeit der Inaktivierung des Toxins durch CS₂ steigt mit der Temp. an. P_H (6—8) u. Druck sind ohne Einw. auf diese Inaktivierung. Eine CS₂-Dose, die der 10-fachen minimalen wirksamen Dosis für Tetanustoxin entspricht, wirkt jedoch noch nicht auf das Diphtherietoxin. Die CS₂-Tetanustoxinsubstanz ist nur schwer spaltbar. Vorbehandlung mit HCl, verd. Alkali oder Hg-Chlorid hebt die Inaktivität dieses Toxincomplexes noch nicht auf. Abschließend werden noch Verss. über die immunisierende Wrkg. dieses inakt. Toxincomplexes gegen das reine Toxin mitgeteilt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 471—72. 24/8. 1936.)
MAHN.

George W. Bray, Recent advances in allergy Asthma, hay-fever, eczeme, migraine etc. 3rd ed. London: Churchill 1936. (523 S.) 15 s.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Paul Riou, Gérard Delorme und **Hormisdas**, *Über die Verteilung des Mangans und Eisens in einigen Koniferen der Provinz Quebec*. In Fortsetzung ihrer Unterss. (vgl. C. 1936. II. 1189) wurde der Fe- u. Mn-Geh.best. in 1. Thuja occidentalis, 2. Abies balsamea u. 3. Tsuga canadensis. Wie in der ersten Unterss. wurde gefunden, daß der Geh. an Fe + Mn am höchsten in den Blättern ist; er beträgt bei 1. 0,0255%, bei 2. 0,0418% u. bei 3. 0,0427. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 688—89. 12/10. 1936.)
GOTTFRIED.

Hugh Nicol, *Rolle der ätherischen Öle in Pflanzen*. (Vgl. C. 1935. I. 3484.) Die TYNDALLsche Hypothese von der Schutzwirkg. der Dämpfe äth. Öle auf die sie enthaltenden Pflanzen durch Absorption der strahlenden Sonnenwärme ist nicht mehr haltbar. Die Wärmeabsorption erfolgt durch das in den Dämpfen der äth. Öle enthaltene W. Besprechung des Schrifttums über eigene Arbeiten u. solche anderer Autoren. (Perfum. essent. Oil Rec. **27**. 328—30. 25/8. 1936.)
ELLMER.

Max Roberg, *Umwandlung von assimiliertem Luftstickstoff*. Der als Bakterien-eiweiß im Boden festgelegte N kann höheren Pflanzen entweder durch Diffusion von N-Verbb. aus lebenden Bakterienzellen, oder durch Freiwerden ersterer bei der Zers. nach dem Tode zugute kommen. Aufstellung eines Schemas hierüber. (Forschungsdiens. **2**. 23—26. 1/7. 1936. Münster.)
LUTHER.

Max Roberg, *Die Bindung des Luftstickstoffes durch freilebende Mikroorganismen*. (Vgl. vorst. Ref.) Für eine N-Bindung kommen als Kleinlebewesen freilebende u. in

Symbiose mit höheren Pflanzen lebende Organismen in Frage. In der 1. Gruppe können als wirkliche N-Bindner nur die Bakterien *Bacillus amylobacter*, *Acetobacter* u. *Bac. asterosporus* angesehen werden, während diese Frage bei den Strahlenpilzen, Blau- u. Grünalgen, sowie Pilzen noch nicht sicher, bzw. in negativem Sinne geklärt ist. Über den eigentlichen Vorgang der Bindung des molekularen N durch Bakterien herrscht noch völlige Unklarheit. (Forschungsdienst 2. 258—61. 1/9. 1936. Münster.) LUTHER.

* **Carl D. La Rue**, *Der Einfluß von Auxin auf das Abfallen von Blattstielen*. Blattstiele von *Coleus*, deren Blattspitzen entfernt wurden, fallen gewöhnlich in wenigen Tagen ab, doch gelingt es, durch Applikation auxinhaltiger Stoffe (in Agar oder Lanolin) den Abfall lange Zeit aufzuhalten. Heteroauxin (synthet., in Lanolin) ist allen anderen Wuchsstoffpräparaten dabei überlegen, doch kann es den Abfall nicht völlig verhindern. — Ähnliche Verss. gelingen an *Ricinus*. (Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A. 22. 254—59. 1936. Michigan, Univ., Dep. of Botany.) DANNENBAUM.

* **Synnöve v. Hausen**, *Die Rolle des Vitamin C beim Wachstum höherer Pflanzen*. (Vgl. C. 1936. I. 583. 1897 u. früher.) Geschichtlicher Überblick (Phytohormone). Methoden der sterilen Pflanzenaufzucht: Wahl u. Vorbehandlung u. Sterilisation der Samen, Überführung in das Zuchtgefäß, Aufzucht der Pflanze. Vorverss. mit verschiedenen N-Quellen. Analyt. Methoden: Trockensubstanz, pH, K, P u. besonders Vitamin C (Extraktion mit Metaphosphorsäure). Bei N-Verbb., die von der Pflanze gut ausgenutzt werden, ist auch der C-Geh. der Pflanze hoch (Nitrate). Bei 0,05—0,1% KNO₃ im Nährmedium wurde der höchste C-Geh. erreicht (Parallelität mit der Wachstumsgeschwindigkeit). Bei Zusätzen der wirksamsten Kulturen von Knöllchenbakterien war der C-Geh. der betreffenden Pflanzen am höchsten. Der günstigste K-Geh. im Kulturmedium zur C-Synthese lag bei 0,025%, der P-Geh. bei 0,025% Ca₃(PO₄)₂. Pflanzen bzw. deren Wurzeln wirkten stabilisierend auf Ascorbinsäure in der Nährfl. C-Zusätze förderten, wie früher berichtet, das Wachstum der Pflanzen in spezif. Weise; Ascorbinsäure ist demnach als Wachstumsfaktor der Pflanze anzusehen. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] Ser. A. 46. Nr. 3. 134 Seiten. 1936. Helsinki, Biochem. Inst. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD.

E₃. Tierchemie und -physiologie.

Robert Paulais, *Über die Lokalisierung des Nickels in den Organen der Blattkiemer-mollusken*. Es wurde der Ni-Geh. in verschiedenen Körperteilen von 1. *Mya arenaria*, 2. *Pecten maximus*, 3. *Gryphea angulata*, 4. *Scrobicularia piperata* u. 5. *Cadium edule* bestimmt. Auf frische Substanz bezogen war der Ni-Geh. am höchsten bei 1., 2., 4. u. 5. in der Leber u. bei 3. in den Kiemen. Unerwartet hoch war der Ni-Geh. bei 5; er betrug insgesamt etwa 4 mg pro kg frische Substanz ohne Schale. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 685—87. 12/10. 1936.) GUTTFRIED.

S. Rama Swamy, *Röntgenographische Analyse der Struktur buntschillernder Muscheln*. I., II. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. I. 871—76. 2. 345—51. 1935. Bangalore, Indian Inst. Science.) HALLE.

Joseph Needham, *Stoffe, die normales und anormales Wachstum bewirken*. Übersicht. (Brit. med. J. 1936. II. 701—06. 10/10. 1936. Cambridge, Univ.) WESTPHAL.

John Gray, M. S. Kim und A. C. Ivy, *Ist ein Teil der Pankreassekretion nach einer Mahlzeit bedingt durch die Aufnahme verdauter Speisebestandteile?* Sekretin scheint das einzige Agens zu sein, das eine Auslg. der Pankreassekretion nach einer Mahlzeit verursacht. (Amer. J. Physiol. 116. 210—13. 1936. Chicago, Illinois, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharm.) DANNENBAUM.

* **William U. Gardner, George M. Smith, Leonell C. Strong und Edgar Allen**, *Experimentelle Erzeugung maligner Bildungen bei Mäusen durch östrogene Stoffe*. 126 männliche u. weibliche Mäuse erhielten 125 Tage u. länger große Mengen östrogenen Wirkstoffe (*Ostron*, *Ostronbenzoat*, *Ostradiolbenzoat*, *Ostriol*, *Equilin*, *Equilinbenzoat*). Die Dosen betragen meistens wöchentlich 500 internationale Einheiten. Bei 28 Tieren entwickelten sich ein oder mehrere Mammacarcinome; bei 7 Mäusen zeigten sich Spindelzellsarkome als Lokalrkk. an den Injektionsstellen. (J. Amer. med. Soc. 107. 656—57. 29/3. 1936. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Medicine, Departm. of Anatomy.) WESTPHAL.

J. W. Cook, E. C. Dodds und W. Lawson, *Weitere Untersuchungen über die östrogene Wirksamkeit synthetischer polycyclischer Verbindungen*. In Fortsetzung der früheren Unterss. über die östrogene Wirksamkeit polycycl. aromat. u. hydroaromat. Stoffe (COOK, DODDS, HEWETT u. LAWSON, C. 1934. I. 3357), von denen die mit

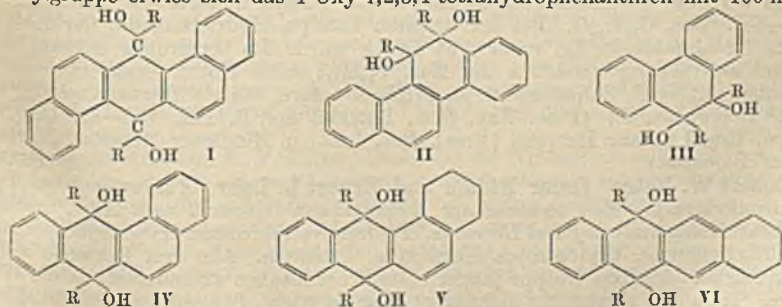
dem carcinogenen KW-stoff 1,2,5,6-Dibenzanthracen verwandten Diöle am wirksamsten waren, wird die Brunstwrkg. weiterer Diöle analoger Struktur, aber mit anderen Ringsystemen geprüft. Die Östruswrkg. verschiedener Derivv. des 9,10-Dioxy-9,10-dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracens (I, mit wechselndem Substituenten R) war folgendermaßen:

Substituent R	Totaldosis in mg (ölige Lsg.)	% der Wistaratten positiv	Substituent R	Totaldosis in mg (ölige Lsg.)	% der Wistaratten positiv
Methyl . . .	100	—	n-Amyl . . .	100	—
Äthyl . . .	1,0	100	Cyclopentyl . . .	1,0	100
n-Propyl . . .	0,025	40	Cyclopentyl . . .	0,5	60
Isopropyl . . .	0,5	100	n-Hexyl . . .	100	—
Isopropyl . . .	0,25	70	Cyclohexyl . . .	10	—
Allyl . . .	100	—	Phenyl . . .	10	—
n-Butyl . . .	0,1	50	Benzyl . . .	10	60
Isobutyl . . .	1,0	80	Benzyl . . .	1,0	—

Wegen der zum Teil sehr geringen Ausbeuten sind die cis-trans-isomeren Formen der Prodd. nicht isoliert worden; allgemeine Beziehungen zwischen der Molekülstruktur u. der physiol. Wrkg. können nicht gegeben werden. Einige Derivv. des 9,10-Dioxy-9,10-dihydroanthracens, die neu hergestellt u. im Tiervers. geprüft wurden, erwiesen sich als unwirksam u. werden im Vers.-Teil beschrieben. Die Ergebnisse der physiol. Prüfung einiger Derivate des 1,2-Dioxy-1,2-dihydrochrysens (II, mit wechselndem Substituenten R) waren folgende:

Substituent R	Totaldosis in mg (ölige Lsg.)	% der Wistaratten positiv	Substituent R	Totaldosis in mg (ölige Lsg.)	% der Wistaratten positiv
n-Propyl . . .	100	—	Phenyl . . .	10	60
n-Amyl . . .	100	—	Phenyl . . .	1,0	—
Phenyl . . .	50	100	Benzyl . . .	100	—

Die Tiervers. wurden mit wenigen Ausnahmen an 5 Tieren durchgeführt. Das n-Propyl-, Phenyl- u. α -Naphthylderiv. des 9,10-Dioxy-9,10-dihydrophenanthrens (III) erwiesen sich mit je 100 mg als inakt. Das 9,10-Dioxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydro-1,2-benzanthracen (IV) zeigte mit 100 mg bei 50% der Tiere eine positive Brunstwrkg. Das 9,10-Dioxy-9,10-diphenyl-9,10,1',2',3',4'-hexahydro-1,2-benzanthracen (V) zeigte mit 100 mg keinerlei Effekt, ebensowenig wie das 9,10-Dioxy-9,10-di-n-butyl (oder -diphenyl)-9,10,1',2',3',4'-hexahydro-2,3-dibenzanthracen (VI). Auch die Injektion von 100 mg Pyrensäure (als Na-Salz), eines Oxydationsprod. des Pyrens (BAMBERGER u. PHILIP, Liebigs A. 240 [1887]. 147) hatte ein negatives Resultat. Es ergab sich weiter, daß der Ostronmethyläther bei einer Dosis von 10 γ an der Ratte ohne Wrkg. ist, daß dagegen mit 50 γ Vollbrunst erzeugt werden kann; die Wirksamkeit des Methyläthers ist also 10- bis 50-mal geringer als die des Östrons. Gegenüber der bekannten Wirksamkeitssteigerung des Östrons u. Androsterons durch Red. der Ketogruppe zur sekundären Hydroxylgruppe erwies sich das 1-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren mit 100 mg als



XIX. 1.

unwirksam, während die entsprechende Ketoverb. mit 50 u. 100 mg die Brunstrk. liefert. In Ergänzung zu den früheren Befunden über weitere physiol. Wrkkg. der synthet. Brunststoffe wird jetzt festgestellt, daß das 9,10-Dioxy-9,10-di-n-propyl-9,10-dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracen (I) das Östron bei der Vorbereitung des Uterus zu der durch Progesteron bewirkten Umwandlung des Endometriums ersetzen kann. BURROWS konnte auch die patholog. Veränderungen, die durch andauernde Verabreichung östrogenen Hormone entstehen, mit diesem synthet. Stoff bewirken.

Versuche. Die genannten Diole wurden alle durch Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf die entsprechenden Chinone gewonnen. Die Eigg. der neu dargestellten Verb. sind die folgenden: A. 9,10-Dioxy-9,10-dialkyl (oder -aryl-) 9,10-dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracene (I). Der *Isopropyl*stoff bildete farblose Nadeln vom F. 288—290° (aus Bzl.) u. gab eine intensiv blaue Lsg. in konz. H₂SO₄. Zus. C₂₈H₂₈O₂. Die *Allyl*verb., durch Verwendung von Allyl-Mg-bromid erhalten, bildete farblose Prismen vom F. 210—211° (aus Bzl.) u. gab eine kirschrote Färbung mit H₂SO₄. Zus. C₂₈H₂₄O₂. Der *Isobutyl*stoff, F. 212° (aus Bzl.-Pae.), gab eine intensiv blaue Farbe mit H₂SO₄. Zus. C₃₀H₃₂O₂. Die *Cyclopentyl*verb., mit 10-fachem Überschuß an Cyclopentyl-Mg-bromid gewonnen, bildete farblose Nadeln vom F. 281—282° (aus Bzl.) u. gab eine intensiv blaue Färbung mit H₂SO₄. Zus. C₃₂H₃₂O₂. Der *Cyclohexyl*stoff (mit 10 Mol. GRIGNARD-Verb.) bildete gelbliche Nadeln vom F. 279 bis 280° (aus Bzl.) u. gab mit H₂SO₄ Rotfärbung. Zus. C₃₄H₃₈O₂. Die *Phenyl*verb. (mit 10 Mol. GRIGNARD-Reagens) kristallisierte aus Xylol in gelblichen Prismen vom F. 346° u. gab mit H₂SO₄ eine purpurrote Färbung. Zus. C₃₄H₃₄O₂. Aus Essigester kristallisierte die Verb. mit 2 Mol. Krystalllösungsm. B. 9,10-Dioxy-9,10-dialkyl- (oder -aryl-) 9,10-dihydroanthracene. Mit Ausnahme der *Allyl*verb., die eine olivgrüne Färbung zeigte, gaben diese Diole alle rote Lsgg. mit H₂SO₄. Die *Allyl*verb. bildete farblose Nadeln vom F. 111—112° (aus Bzl.-Pae.). Zus. C₂₀H₂₀O₂. Die *n-Propyl*verb. bildete farblose Nadeln vom F. 171—172° (aus Bzl.-Pae.). Zus. C₂₀H₂₄O₂. Die *n-Butyl*verb. bildete farblose Nadeln vom F. 158° (aus Bzl.). Zus. C₂₂H₂₈O₂. Die *n-Amyl*verb. bildete farblose Oktaeder vom F. 179—180° (aus Bzl.). Zus. C₂₄H₃₂O₂. Die *Cyclopentyl*verb. bildete farblose Nadeln vom F. 216° (aus Bzl.). Zus. C₂₄H₂₈O₂. C. Derivate des Phenanthrens, Chrysens, 1,2-Benzanthracens u. 2,3-Benzanthracens. 9,10-Dioxy-9,10-dia-naphthyl-9,10-dihydrophenanthren (III) bildete farblose Nadeln vom F. 265—266° (aus Bzl.). Zus. C₃₄H₂₄O₂. 1,2-Dioxy-1,2-di-n-propyl-1,2-dihydrochrysen (II) bildete farblose Nadeln vom F. 145° (aus Bzl.-Pae.). Zus. C₂₄H₂₆O₂. 1,2-Dioxy-1,2-di-n-amy-1,2-dihydrochrysen (II) bildete farblose Nadeln vom F. 107—108° (aus Bzl.-Pae.). Zus. C₂₈H₃₄O₂. 9,10-Dioxy-9,10-diphenyl-9,10,1',2',3',4'-hexahydro-1,2-benzanthracen (V), aus Tetrahydro-1,2-benzanthrachinon, bildete farblose Nadeln vom F. 230—231° (aus Bzl.). Zus. C₃₀H₂₆O₂. 9,10-Dioxy-9,10-di-n-butyl-9,10,1',2',3',4'-hexahydro-2,3-benzanthracen (VI), aus Tetrahydro-2,3-benzanthracen, bildete farblose Oktaeder vom F. 154° (aus Bzl.-Pae.). Zus. C₂₆H₃₄O₂. 9,10-Dioxy-9,10-diphenyl-9,10,1',2',3',4'-hexahydro-2,3-benzanthracen (VI) bildete farblose Nadeln vom F. 222—223° (aus Bzl.-Pae.). Zus. C₃₀H₂₆O₂. D. 1-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene. Eine Lsg. von 10 g 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren in 500 ccm A. wurde mit H₂ u. 1 g ADAMS Platinoxidkatalysator geschüttelt. Die H₂-Aufnahme betrug 1 Mol. Nach Entfernung des A. wurde das Prod. aus Ligroin umkristallisiert u. lieferte 8,8 g farblosere Nadeln vom F. 100—101°. Zus. C₁₄H₁₄O. *Acetat*, mit Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 100° dargestellt, kristallisierte aus Hexan in farblosen Blättchen vom F. 63—64°. Zus. C₁₆H₁₆O. Bei der weiteren katalyt. Hydrierung des Carbinols mit ADAMS Katalysator in Eg. unter 4 at Druck wurde die Oxygruppe entfernt, u. es entstand *s-Octahydrophenanthren* der Zus. C₁₄H₁₈; seine Konst. ergab sich aus der Oxydation mit verd. Salpetersäure zu *Mellophanensäure*, die als Tetramethylester vom F. 128° isoliert wurde. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 121. 133—41. 1/9. 1936. London, Royal Cancer Hospital [Free], Res. Inst., u. Middlesex Hospital, Courtauld Inst. of Biochem.)

WESTPHAL.

Robert W. Bates, Oscar Riddle und Ernest L. Lahr, Auswertung von Hypophysenworderlappen sieben verschiedener Rinderklassen (eingeteilt nach Alter, Geschlecht und Entwicklungsgrad) auf drei Hormone. Prüfung verschiedener Hypophysenpräparate auf follikelreifendes, thyreotropes Hormon u. Prolactin. Alle drei Hormone werden gleichzeitig an derselben Gruppe junger männlicher Tauben ausgewertet, da die Wrkg. der drei Stoffe sich gegenseitig nicht stört (Testisgewicht, Schilddrüsen-gewicht, Kropf-

drüsenngewicht). Pro Injektion u. Test werden nur drei Fraktionen bereitet, deren jede etwa 70% des betreffenden Wirkstoffes enthält. *Thyreotropes Hormon* wird in fast allen Präparaten in annähernd gleicher Menge festgestellt; nur bei Embryonen (5 bis 7 Monate) ist es in geringer Konz. vorhanden, ebenso bei erwachsenen Ochs. *Follikelreifendes Hormon* wird besonders reichlich bei Kühen in frühem Trächtigkeitstadium u. bei erwachsenen Ochs. angetroffen. *Prolactin* findet sich, bezogen auf Frischgewebe, in nahezu gleichen Mengen im Vorderlappen von Kälbern, erwachsenen Ochs. u. Bullen u. von nichtträchtigen Kühen (26—34 Einheiten pro g); höhere Beträge sind bei Kühen in frühen (38 Einheiten) u. hohen (44 Einheiten) Trächtigkeitstadien nachweisbar; noch reichlicher (78 u. mehr Einheiten) enthalten die Drüsen von 5—7 Monate alten Embryonen. (Amer. J. Physiol. 113. 259—64. 1/10. 1935. New York, Cold Spring Harbor, Carnegie Inst., Station for Exp. Evolution.) DANN.

Bernhard Zondek, *Schädigung der Hypophysenvorderlappenfunktionen durch Follikelhormon*. (Vgl. C. 1936. II. 2738.) Langandauernde Verabreichung großer Dosen Follikelhormon an Ratten im Alter von 4—6 Wochen [wöchentlich zweimal 5000 Mäuseeinheiten (M.-E.) *Dimenformon*] wirkt zurück auf die Funktionen des Hypophysenvorderlappens; u. zwar zuerst auf die gonadotrope. An der männlichen Ratte kommt es zu Rückbildg. u. Verkümmern der Genitalorgane (Scrotum, Penis, Testes; Atrophie von Samenblase u. Prostata). Bei den weiblichen Ratten sind nach der Follikelhormonbehandlung die Ovarien so klein, daß sie mit bloßem Auge nicht erkannt werden können; sie enthalten nur kleine Follikel, ohne Gelbkörper. Beim Hahn der weißen Leghornrasse ließen sich die analogen Ausfallerscheinungen hervorrufen. Etwa 6 Wochen alte Tiere erhielten über Monate zweimal wöchentlich 25 000 M.-E. *Dimenformon*; gegenüber den Kontrolltieren traten Ausfallerscheinungen auf, die sich in Atrophie oder Fehlen an Kamm, Sporn, Testes, Spermatogenese erkennen ließen. Nach der Wrkg. auf das gonadotrope Hormon wird auch das Wachstumshormon des Hypophysenvorderlappens in hemmendem Sinne beeinflusst. Beim Hahn waren hierfür größere Dosen, zweimal wöchentlich 50 000 M.-E. *Dimenformon*, nötig. Das Ergebnis sind eunuchoide Zwergratten u. Zwerghähne, mit kürzeren u. leichteren Knochen, kleineren inneren Organen usw. Bei männlichen Ratten sind die Hypophyse u. die Nebennieren nach der Behandlung vergrößert. Die Effekte lassen sich auch durch percutane Applikation erreichen. Über die Einzelheiten der Knochenveränderung, die nach der Hemmung des Wachstumshormons beobachtet wurden, vgl. das Original (Abb.). Nach Aussetzen der Östrinbehandlung setzt das Wachstum nicht spontan, sondern erst nach Zufuhr des EVANSSchen Wuchshormons wieder ein; der Zwergwuchs ist also hypophysären Ursprungs. Aus der Tatsache, daß der Hypophysenvorderlappen der eunuchoiden Zwergratte dieselbe Menge gonadotropen Hormons (*Prolan A*) besitzt wie das Kontrolltier, wird geschlossen, daß das Follikelhormon nicht die Produktion, sondern den Übertritt des gonadotropen Hormons in die Blutbahn hemmt. Während die Hypophysektomie zum plötzlichen Aussetzen aller hormonotropen Funktionen führt, schaltet langandauernde Östrinbehandlung diese Funktionen allmählich nacheinander u. nicht sämtlich aus, worüber später berichtet werden soll. (Lancet 231. 842—47. 10/10. 1936. Jerusalem, ROTRSCHILD-HADASSAH-Hospital, Gynaecological and Obstetrical Dep.) WESTPHAL.

Henry R. Jacobs und Arthur R. Colwell, *Zerstörungen an Pankreas und Hypophysenvorderlappen des Hundes, verbunden mit tödlicher Acidosis, als Folge langdauernder intravenöser Glucosezufuhr*. Nach anhaltender intravenöser Verabfolgung großer Glucosemengen zeigte sich bei n. Hunden folgendes Bild: frühzeitige u. anhaltende Steigerung der Fähigkeit, die gebotenen Zuckermengen auszunutzen (zeitweise aussetzend), merkliche Anhäufung von Leberglykogen, schrittweise Verminderung der Alkalireserven, in tödliche Acidosis auslaufend; allgemeine mäßig gesteigerte Durchblutung der Eingeweide; starke spezif. innere Blutungen u. Zerstörungerscheinungen an Pankreas u. Hypophysenvorderlappen. (Amer. J. Physiol. 116. 194—200. 1936. Chicago, Univ. and Presbyterian Hospital.) DANNENBAUM.

S. W. Britton und R. F. Kline, *Beziehung der Nebennierenrinde zur Fortpflanzung und Lactation*. So wie adrenaletomierte weibliche Ratten selten schwanger werden, ergibt sich auch, daß schwangere Ratten, die adrenaletomiert werden, keinen n. Geburtsverlauf zeigen; gewöhnlich tritt Abort ein, u. es folgt keine Lactation. Auch die Entfernung nur einer Nebenniere beim Rattenweibchen unterbricht den n. Verlauf der Schwangerschaft, u. führt oft zur Sterilität. Stärker verwundende Operationen als die Adrenaletomie allein beeinflussen den n. Gang der Gravidität nicht. Bei der Katze

führt ebenfalls schon die Entfernung einer Nebenniere zum Tod der Föten. An Rattenmännchen zeigen sich nach Adrenalektomie entsprechende Ausfallerscheinungen. Durch Verabreichung von Rindenextrakten läßt sich bei der adrenaletomierten weiblichen Ratte n. Fortpflanzung, Geburt u. Lactation wieder herstellen. (Amer. J. Physiol. **115**. 627—31. 1/5. 1936. Virginia, Univ., Medical School, Physiological Lab.) WESTPH.

George A. Harrop, *Das Wasser- und Salzhormon der Nebennierenrinde*. Es ergab sich, daß die Verabreichung großer Mengen Kaliumchlorid an adrenaletomierte Hunde, die mit Natriumchlorid u. Rindenextrakt im Gleichgewicht gehalten wurden, zu einer erhöhten Ausscheidung von Natrium durch den Urin u. einer typ. Nebenniereninsuffizienz führt. Im Gegensatz zum n. Hunde wurde das Kalium zurückgehalten. Demgegenüber führt die erhöhte Natriumaufnahme beim Hund mit Anzeichen von Rindeninsuffizienz zu einer Erniedrigung des Plasmakaliums u. einer Erhöhung der Kaliumausscheidung im Harn; bei Abwesenheit des W.- u. Salzhormons führen also gesteigerte Mengen des einen Alkalis zur Ausschüttung des anderen. (Bull. Johns Hopkins Hosp. **59**. 25—34. Juli 1936. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hospital, Chemical Division of Medical Clinic.) WESTPHAL.

Eizaburo Inaba, *Der Einfluß des Kühlens auf den Kreatingehalt des Muskels des beiderseitig nebennierenlosen Kaninchens*. Bei n., wie bei nebennierenlosen Kaninchen bewirkte starke Abkühlung eine Zunahme des gesamten u. des vorgebildeten Kreatingeh. um 7 bzw. 5%. (Tohoku J. exp. Med. **27**. 117—21. 1935. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Physiol. Lab. [Orig.: engl.]) LOHMANN.

Paul Starr, *Eine Übersicht über die 1935 erschienene Literatur über Schilddrüsen-erkrankung*. (Surgery, Gynecol. Obstetrics **63**. Nr. 4. Int. Abstr. Surgery 313—37. Okt. 1936. Chicago, Illinois, Northwestern Univ., Medical School.) WESTPHAL.

Elliott P. Joslin, *Altes und neues Insulin in der Diabetestherapie*. (Vgl. C. 1936. II. 811.) Mit Protamininsulin wurden therapeut. sehr günstige Ergebnisse erzielt. Durch dieses Mittel kann die Zahl der zur klin. Einstellung erforderlichen Injektionen auf etwa die Hälfte herabgesetzt werden. Auch sonst sehr insulinempfindliche Patienten können mit dem neuen Mittel gut behandelt werden, auch Fäll von Hepatomegalie u. Lipodystrophie. Bei leichten Diabetesfällen, bei Patienten mit Hyperlipämie, bei Herzkranken, bei denen Hypoglykämie vermieden werden muß, vermeidet man mit Protamininsulin unangenehme Zwischenfälle. (Canad. med. Ass. J. **35**. 526—31. Nov. 1936. Boston.) GEHRKE.

Friedrich Ueber und **F. K. Störing**, *Erfolge der Insulindepotbehandlung des Diabetes durch Insulinurante*. Durch Einverleibung von Insulin in eine Kolloidmasse werden „Insulin-Durante“ hergestellt (I. G.). Durch Zusatz gewisser Regulatoren, z. B. Salze der Ölsäure, zur Durantmasse, wird eine Beschleunigung oder Verzögerung der Insulinabgabe aus den injizierten Durantdepots in den Organismus erzielt. Je nach der Schwere des zu behandelnden Falles müssen geeignete Durantmassen gewählt werden, wodurch die Zahl der zur Aufrechterhaltung der klin. Einstellung erforderlichen Insulininjektionen wesentlich herabgesetzt werden kann. Durch die Durantbehandlung werden starke Schwankungen der Tagesblutzuckerkurve vermieden u. die Neigung zu hypoglycäm. Rkk. herabgesetzt. Die Therapie ermöglicht eine reichlichere Kohlenhydratzufuhr, also eine Erleichterung der Diät u. der ambulanten Behandlung. Nach Erfahrungen an 72 klin. beobachteten Fällen aller Schweregrade. (Klin. Wschr. **15**. 1710—17. 21/11. 1936. Krankenhaus Westend-Berlin, I. innere Klinik.) GEHRKE.

C. J. van Mervennée, *Der Einfluß elektromagnetischer Wellen auf das periphere Blut von Kaninchen*. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **80**. 4698—4703. 17/10. 1936. Leeuwarden, Diaconessenhuis.) GROSZFELD.

N. W. Sawjalowa und **A. A. Porfirjewa**, *Schwankungen des Blutcalciums bei Skelettstörungen*. Bei orthopäd. Operationen wurde vor u. 2—3 Tage nach denselben eine Verminderung des Ca-Geh. im Blutserum gegenüber der Norm beobachtet. Beginnend mit dem 4. Tage nach der Operation beginnt ein langsamer Anstieg des Ca-Geh., der etwa beim 9. Tage die Norm wieder erreicht. Bei Knochenbrüchen ist in den ersten 2—3 Tagen gleichfalls eine Erniedrigung des Ca-Geh. im Blutserum festgestellt worden, wobei nach 5 Tagen die Norm wieder erreicht wird. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] **31**. 444—47. 1935. Kasan, Inst. f. ärztl. Fortbildg.) KLEVER.

James M. Orten, **Arthur H. Smith** und **Lafayette B. Mendel**, *Die Beziehung von Calcium und Eisen zum Erythrocyten- und Hämoglobingehalt des Blutes von Ratten bei einer mineralarmen Nahrung*. (Vgl. C. 1935. I. 2391.) In ähnlicher Weise, wie die

Zulage eines Salzgemisches, wirkte ein Zusatz von reinem CaCO_3 , für sich allein; Zulagen von FeCl_3 allein zeigten eine ähnliche, aber nicht gleichmäßige Wrkg. Die durch mineralarme Nahrung bedingten hämatolog. Veränderungen sind demnach hauptsächlich oder ganz durch Ca- u./oder Fe-Mangel bedingt. (J. Nutrit. 12. 373—85. 10/10. 1936. New Haven, Yale Univ., Lab. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

Sándor Láng, *Der Gehalt des Blutes an Zucker und organischen Säuren nach der Arbeit unter verschiedenen Umständen.* (Arbeitsphysiol. 9. 43—50. 1935. Budapest, Physiol. Inst. d. Pázmány-Péter-Univ.) PFLÜCKE.

K. V. Krishnan, N. G. Pai und P. N. Bose, *Chemische Blutveränderungen bei Kala-Azar.* Untersucht wurden im Blut von Kala-Azar-Kranken Cholesterin, u. zwar Gesamtcholesterin, freies u. Ester-Cholesterin, ferner der Blutzucker u. organ. u. anorgan. P. Lediglich der Cholesteringeh. zeigte bei fortgeschrittenen Fällen eine Veränderung im Sinne einer Erniedrigung. Im Laufe der Behandlung u. nach erfolgter Heilung stieg der Cholesteringeh. im Blut der Kranken wieder an, hauptsächlich infolge Vermehrung der Cholesterinester. (Indian med. Gaz. 71. 574—76. Okt. 1936. Kalkutta, Inst. of Hyg.) SCHNITZER.

Josef Drisch, *Blutzucker und Glutathiongehalt in Blut und Geweben nach parenteraler Glutathionzufuhr.* Einmalige parenterale Glutathionzufuhr steigert vorübergehend den Blutzucker, ob die SH- oder die SS-Form die Hyperglykämie verursachte, war nicht zu entscheiden. Der größte Teil des zugeführten Glutathions wird bereits innerhalb 15 Min. nach der Injektion durch die Nieren ausgeschieden. Während die Lungen einen erhöhten Geh. an oxydiertem Glutathion aufweisen, findet sich im Darmtrakt ein vermehrter Geh. an reduziertem Glutathion. Der Glutathiongeh. der quergestreiften, der Herzmuskulatur u. der glatten Muskulatur des Magens ist unverändert, während der der Leber leicht verringert ist. Fortlaufende Glutathioninjektionen führen nicht zur Glutathionanreicherung in den Organen. Intravenöse Glutathionzufuhr bewirkt weder eine Insulinaktivierung in vivo, noch einen regelmäßigen Oxydationsschutz subcutan injizierten Adrenalins. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 182. 301—12. 11/8. 1936. Rostock, Univ., Physiol. Inst.) MAHN.

R. H. Freyberg, L. H. Newburgh und W. A. Murrill, *Der Cholesteringehalt des Blutes von diabetischen Patienten bei fettreicher Ernährung.* Bei 21 längere Zeit hindurch beobachteten Patienten bei fettreicher Nahrung (2 Monate bis 8 Jahre) war der Cholesteringeh. des Blutes 126—223 mg-% (im Mittel 176), bei der entsprechenden Zahl n. Personen 180—186 mg (im Mittel 156). Es fand sich bei ersteren keine Beziehung zwischen Blutcholesteringeh. u. Nahrungsfettmenge. Fettreiche Nahrung bewirkt demnach bei Diabetikern keine erhebliche Erhöhung des Blutcholesteringeh. (Arch. internal Med. 58. 589—97. Okt. 1936. Ann Arbor, Univ., Dep. Internal Med.) SCHWAIBOLD.

R. Wetzel und Th. Heid, *Über den Glykogen- und Gesamtkohlenhydratgehalt des Fettgewebes von einseitig wiederernährten Hungerratten.* Die Verss. wurden in der Weise durchgeführt, daß weiße männliche Ratten nach 1—11-tägigem Hunger 12—48 Stdn. ausschließlich mit Kohlenhydraten oder einseitig mit Eiweiß oder einseitig mit Fett ernährt wurden. Nach 2-std. Nahrungsentzug wurden die Tiere getötet u. in Leber u. entsprechenden Fettgewebsanteilen (Unterhaut, Fett u. Hodenfett) der gesamte Geh. an Glykogen u. reduzierenden Substanzen u. im Blut der Blutzuckergeh. bestimmt. Bei ausschließlicher Kohlenhydratnahrung kommt es im Gegensatz zum stärker entspeicherten Fettgewebe beim n. oder nur wenig entspeicherten Fettgewebe in der Leber u. im Fettgewebe nur zu geringen Glykogenerhöhungen. Eine deutliche Zunahme läßt sich nur für den gebundenen Zucker u. die niederen Kohlenhydrate nachweisen. Demnach sind das kohlenhydratnährte u. das kurz hungernde ältere Tier besser auf die Zufuhr von Kohlenhydraten vorbereitet. In der besseren Fähigkeit zur weiteren Verarbeitung des Zuckers liegt nun der wesentliche Unterschied gegenüber dem länger hungernden Organismus, bei dem der erhöhte Gewebszucker, statt daß er in Fett umgebaut wird, als Glykogen gestapelt wird. Einseitige Eiweißzufuhr zeigt bei älteren Tieren nach 36- bis 48-std. Hungerzeit ähnliche Wrkgg. wie Kohlenhydratfütterung. Auf Grund der Verss. mit einseitiger Fetternährung kann angenommen werden, daß auch die Zufuhr von Fett vermehrte Kohlenhydratbildg. in Leber u. Fettgewebe auslösen kann. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 181. 689—702. 4/7. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch., Inst. f. Pathol.) MAHN.

R. Wetzel, H. Wollschitt, H. Ruska und Th. Oestreicher, *Über den Eiweiß-, Fett- und Kohlenhydratstoffwechsel der weißen Ratte. II. Mitt. Der Einfluß des Hungers.*

(I. vgl. C. 1936. I. 372.) Die Unterss. zeigten, daß sämtliche Organe, auch die lebenswichtigen, im *Hunger* angegriffen werden. Am wenigsten nehmen Herz u. Nieren ab. Die Stärke der Abnahme der anderen Organe nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: Lunge, Milz, Torso, Muskulatur, Leber, Haut u. Fettorgane. In allen parenchymatösen Organen zeigt der prozentuale W.-Geh. auch während des Hungers eine bemerkenswerte Konstanz. Erst in den letzten Hungerstadien, wo die Eiweißschmelzungen größere Ausmaße erreichen, nimmt der W.-Geh. zu. Der Eiweißsumsatz ist beim Hungertiere im allgemeinen sehr konstant, er ist immer höher als die sog. Abnutzungsquote. Die Befunde zeigen, daß jedes Organ die für seine Stoffwechselbedürfnisse notwendigen Eiweißmengen zunächst seinem eigenen Bestand entnimmt. Erst wenn die entbehrlichen Eiweißbestände aufgezehrt sind, werden den Organen aus Haut u. Muskulatur weitere Eiweißmengen zugeführt. Im Vergleich zu größeren Warmblütern besitzt die Ratte nur geringe Glykogenreserven, ist also schon sehr früh auf die Verbrennung von Fett angewiesen. So ist bereits am ersten Tage eine Abnahme des Fettes in allen Depots festzustellen. Im Hungerstadium findet eine vermehrte Einwanderung von Depotfett in die Leber statt. In der Niere gehen die Verschiebungen des relativen Fettgeh. annähernd parallel mit den Gesamtfettwerten. In der Lunge bleibt der relative Fettgeh. zunächst konstant, dann setzt eine deutliche Abnahme ein. Die Muskelfettkurve folgt im wesentlichen der der Leber. Während die Leber den weitaus größten Teil ihres Glykogenvorrats schon in den ersten 24 Stdn. verliert, halten dagegen Muskulatur, Haut, Fettgewebe u. Nieren ihr Glykogen lange Zeit fest. Im Herz setzt sogar ein beträchtlicher Anstieg ein. Mit Ausnahme der Leber liegt der Milchsäuregeh. der Organe auch während des Hungers sehr gleichmäßig. In der Leber nimmt die Milchsäure in den ersten Hungertagen deutlich ab. Abschließend wurde die Gewebsatmung von Leber, Niere u. Zwerchfell untersucht. Die Atmungsgröße der Leber nimmt anfangs zu, bleibt dann konstant u. fällt schließlich ab. Der respirator. Quotient ist in den ersten Hungertagen tief, steigt dann immer stärker an. Die Nieren- u. Zwerchfellgewebe zeigen etwas größere Streuung um die Mittelwerte als die Leber, u. lassen einheitliche Änderungen über den ganzen Verlauf des Hungers vormissen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 181. 703—38. 4/7. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. mediz. Forsch., Inst. f. Pathol.)

MAHN.

* R. Adams Dutcher, *Die neueren Wege in der Vitaminforschung*. Übersichtsbericht: Isolierung u. Konst.-Best., Verbesserung u. Standardisierung der Best. der Einheiten, die physiolog. Funktionen u. a. (J. Home Econ. 28. 621—30. Nov. 1936. Pennsylvania State Coll.)

SCHWAIBOLD.

Margaret House Irwin, H. Steenbock und A. R. Kemmerer, *Der Einfluß von Vitamin A, B oder D, von Anämie oder Hunger auf das Maß der Fettresorption bei der Ratte*. (Unter techn. Mitarbeit von Janet Weber.) (Vgl. C. 1936. II. 1960.) Bei A-, B- oder D-avitaminot. Tieren ist die Fettresorption in unspezif. Weise verlangsamt; Zusätze dieser Vitamine bei n. Tieren beeinflussen die Fettresorption nicht. Auch bei anäm. oder hungernden Tieren u. solchen mit beschränkter Nahrungszufuhr war die Fettresorption verlangsamt. Es war demnach keine spezif. Wrkg. der geprüften Vitamine auf die Fettresorption nachweisbar. (J. Nutrit. 12. 357—64. 10/10. 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.)

SCHWAIBOLD.

Margaret House Irwin, Janet Weber und H. Steenbock, *Der Einfluß gewisser hydrotropischer und anderer Stoffe auf die Fettresorption*. (Vgl. vorst. Ref.) Zufuhr von W., Gallensalzen, Na-Benzozat, A., Pepton, Saccharose, KCl, CaCl₂, NaH₂PO₄, Glycerin oder Na-Glycerophosphat in kleinen Mengen hatte meist wenig oder keine Wrkg. auf die Fettresorption, Zufuhr größerer Mengen dieser Stoffe setzte die Fettresorption durchwegs herab. (J. Nutrit. 12. 365—71. 10/10. 1936.) SCHWAIBOLD.

R. A. Peters, *Der Vitamin-B-Komplex*. Übersichtsbericht: Die Natur der B-Faktoren, B₁-Mangel, B₂-Nachweise, die Flavine, Vitamin B₆, weitere Möglichkeiten. (Brit. med. J. 1936. II. 903—05. 7/11. Oxford, Univ.)

SCHWAIBOLD.

C. A. Elvehjem, C. J. Koehn und J. J. Oleson, *Ein neuer notwendiger Ernährungsfaktor*. (Vgl. C. 1936. I. 3858; vgl. auch BIRCH u. Mitarb. C. 1936. I. 2967.) Es wird ein neuer Ernährungsfaktor beschrieben, von dem in zahlreichen Fütterungsvers. an Ratten der Nachweis erbracht wurde, daß er von den Faktoren B₁, B₂, B₃, B₆ u. Flavin verschieden ist. Der Faktor kommt in Leber, Hefe u. Milch vor, er ist in W. l., unl. in Fettlösungsmm., empfindlich gegen Behandlung im Autoklav u. adsorbierbar an Kohle. Obwohl der Faktor eine tiefgehende Wrkg. auf die Entw. (Wachstum) der Vers.-Tiere aufweist, konnten bisher deutliche patholog. Symptome außer Wachstums-

mangel u. Entkräftung nicht festgestellt werden. Der Faktor ist aus wss. Lsg. mit einem Gemisch von A. u. Ä. fällbar, was den Ausgangspunkt für eine Anreicherung ergibt, die beschrieben wird u. weiterer Ausarbeitung unterliegt; der Faktor ist nicht ident. mit einer Aminosäure. (J. biol. Chemistry 115. 707—19. Okt. 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

Paul L. Day und William J. Darby, *Das umgekehrte Verhältnis zwischen Wachstum und Auftreten von Katarakt bei Ratten mit abgestufter Zufuhr Vitamin-G-haltiger Lebensmittel.* (Vgl. C. 1934. I. 1668.) Bei Zufuhr abgestufter Mengen G-haltiger Prodd. während 10 Wochen wurde folgende Gruppierung festgestellt: die Vergleichstiere wiesen zu 63% Katarakt auf (bis zum Tode 87%), von den Vers.-Tieren bis 20 g Gewichtszunahme 39% Katarakt, bis 40 g Gewichtszunahme 26%, bis 60 g 14% Katarakt, > 60 g kein Katarakt. Unter den Vers.-Bedingungen war demnach das Wachstum ein Maßstab der Katarakt verhindernden Eigg. der geprüften Substanz. Zur Verhinderung von Katarakt sind kleine Mengen des Vitamins ausreichend. (J. Nutrit. 12. 387—94. 10/10. 1936. Little Rock, Univ., Dep. Physiol Chem.) SCHWAIBOLD.

Paul L. Day, *Blutzucker bei Ratten mit ernährungsbedingtem Katarakt.* (Vgl. vorst. Ref.; vgl. auch MITCHELL u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 2036.) Bei einer n. Nahrung mit 60% Glucose, Saccharose oder Stärke belief sich der Blutzucker im Mittel auf 121 mg-%; Katarakt trat nicht auf. Bei Lactose war der Blutzuckergeh. 160 mg (Höchstwert 234), bei Galaktose 372 mg (Höchstwert 556); im ersteren Fall trat Katarakt im Mittel nach 44 Tagen auf; im letzteren nach 11 Tagen. Bei Tieren mit Katarakt infolge G-Mangel war der Blutzuckergeh. etwas geringer als bei den Vergleichstieren. Katarakt durch Lactose- oder Galaktosefütterung war von durch G-Mangel verursachtem Katarakt mit dem Ophthalmoskop leicht zu unterscheiden. (J. Nutrit. 12. 395—404. 10/10. 1936.) SCHWAIBOLD.

B. C. Guha und B. Ghosh, *Biosynthese von Ascorbinsäure.* (Vgl. C. 1936. I. 1650.) Weitere Verss. lieferten die Bestätigung, daß bei Einw. gewisser Gewebe der Ratte auf Mannose der Ascorbinsäuregeh. steigt; eine Erhöhung tritt nur in Ggw. von etwas Luft ein, nicht jedoch, wenn die Luft durch N₂ ersetzt wird; dieser Befund erklärt die gegenteiligen Ergebnisse von EULER u. Mitarbeitern (C. 1936. I. 1651). (Nature, London 138. 844—45. 14/11. 1936. Calcutta, Univ. Coll. Science.) SCHWAIBOLD.

I. A. Goljanickij und I. S. Belonosov, *Über die Reduktion der inaktivierten l-Ascorbinsäure.* Es wurde beobachtet, daß bei alkoh. Gärung Red. von inaktivierter (oxydierter) Ascorbinsäure (bis zu 17% der anwesenden Menge) eintritt; diese Red. wird durch Ggw. von Peroxydase u. Katalase aktiviert. Verss. an Extrakten aus Tee, Johannisbeeren u. Citronen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. 1936. IV. 15 bis 16.) SCHWAIBOLD.

W. Klodt, *Einfluß der Ascorbinsäure auf die Sauerstoffdissoziation des Blutes und den chemischen Verlauf der vitalen Oxydationsprozesse.* (Vgl. GABBE, C. 1936. I. 3358.) Die oxydative Veränderung der Ascorbinsäure durch Blut in vitro wird bestätigt; sie ändert sich entsprechend dem O₂-Geh. des Blutes. Bei der O₂-Dissoziation des Blutes im Vakuum steigt sein C-Spiegel infolge Red. der bei O₂-Sättigung oxydierten Form. Es wird daher angenommen, daß die Ascorbinsäure einen wichtigen Zwischenacceptor im Ablauf der Oxydations- bzw. Dehydrirungsvorgänge im Organismus darstellt. (Klin. Wschr. 15. 1637—39. 7/11. 1936. Köln, Univ., Med. Klinik.) SCHWAIB.

Hans Joseph Spörl und Richard Pongratz, *Über den Einfluß des Vitamins C auf infektiöse Leukocytosen.* In Tierverss. (Meerschweinchen mit experimenteller Coli-infektion) u. in Beobachtungen an kranken Kindern wurde festgestellt, daß durch C-Zufuhr keine depressive Beeinflussung der Leukocytensteigerungen im Verlauf von Infekten eintritt. Es scheint eher eine Steigerung des Leukocytenanstiegs zu erfolgen (Aktivierung der Abwehrkräfte des Organismus). (Klin. Wschr. 15. 1639—41. 7/11. 1936. Augsburg, Städt. Kinderheilstalt.) SCHWAIBOLD.

Alex. Epstein, *Über die Anwendung des Vitamin C bei der Behandlung von Asthma.* Die Anwendung von Ascorbinsäure neben Mitteln gegen Asthma hat sich sehr bewährt, indem bei Crisalbin u. Goldsalzen keine unerwünschte Nebenwrkkg. mehr eintraten (antitox. Wrkg.) u. die Wrkg. von Tuberkulin verbessert wurde, manchmal auch diejenige von Asthmolysin. (Schweiz. med. Wschr. 66. 1087—88. 7/11. 1936. Genf.) SCHWAIBOLD.

Flora Hanning, *Ein Vergleich der biologischen und chemischen Methoden zur Bestimmung von Vitamin C in Gemüsekonserven und eine Untersuchung von dessen Schwankungen von Jahr zu Jahr.* Unterss., die sich über mehrere Jahre erstreckten,

lieferten den Nachweis, daß die Titrationsmethode mit Indophenol genaue Werte gibt, die mit denjenigen des Tiervers. einigermaßen übereinstimmen; gegebenenfalls ist aber zu berücksichtigen, daß erstere für Ascorbinsäure nicht spezif. ist. Bei Tomaten, Spinat, Erbsen u. grünen Bohnen wurden Schwankungen des C-Geh. von Jahr zu Jahr festgestellt, die offenbar überwiegend durch Wachstumsverschiedenheiten bedingt u. schwer zu kontrollieren sind. (J. Nutrit. 12. 405—12. 10/10. 1936. East Lansing, State Coll. Agric.)

SCHWAIBOLD.

P. Manceau, André A. Policard und M. Ferrand, *Bemerkungen über die chemische Bestimmung der Ascorbinsäure*. I. Mitt. (Vgl. FUJITA u. Mitarbeiter, C. 1936. I. 1652.) Die Methode der Best. von Ascorbinsäure mittels Wolframsäure wurde durch Einführung einer Rücktitration mit K-Ferricyanid modifiziert, wodurch größere Genauigkeit (Modellverss.) erzielt wurde. Die Rk. erwies sich jedoch als sehr wenig spezif. (besonders stört auch Adrenalin), so daß die Indophenoltitration als Best.-Methode bedeutend überlegen ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 1369—86. Sept./Okt. 1936. Lyon, Fac. Méd., Lab. Matière Méd. et Biol. végét.)

SCHWAIBOLD.

R. Strohecker und R. Vaubel, *Die Bestimmung der Ascorbinsäure (C-Vitamin) nach J. Tillmans durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol*. Ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise unter Berücksichtigung verschiedener Verbesserungen. Einzelheiten im Original. (Angew. Chem. 49. 666—68. 12/9. 1936. Frankfurt a. M., Univ.-Inst. f. Nahrungsmittelchemie.)

GROSZELD.

A. L. Bacharach, *Antirachitisches Vitamin*. Hinweis auf die noch offenen Fragen hinsichtlich Eigg., Vork. usw. der verschiedenen D-Vitamine. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 927. 13/11. 1936. Greenford, Middlesex.)

SCHWAIBOLD.

Josef Warkany, *Die Bestimmung von Vitamin D im Blutserum*. Bei Kaninchen tritt nach Zufuhr von 0,1 ccm Viosterol (100 000 U.S.P.-Einheiten) innerhalb von 6 Stdn. ein Anstieg des D-Spiegels ein u. nach etwa 24 Stdn. ein Maximum von ungefähr 1000 Ratteneinheiten (2700 U.S.P.) in 100 ccm (Prüfung in Fütterungsverss. an Ratten); dieser hohe Wert wird etwa 3—4 Tage aufrecht erhalten u. sinkt dann allmählich in 4—6 Wochen zum n. Wert ab. Anästhesie (Ä.), Hunger oder Fieber beeinflussen diese hohen Werte nicht. Bei der genannten Erhöhung des D-Spiegels bleiben der Geh. des Blutes an P, Ca u. Phosphatase sowie die Kurve der Phosphatämie unbeeinflusst. Bei Zufuhr von 1 ccm Viosterol wurden bis zu 20 000 Ratteneinheiten in 100 ccm Blutserum festgestellt. Unterss. des D-Geh. in n. menschlichem Blutserum ergaben Werte von 17—50 (im Mittel 36,7) Ratteneinheiten. (Amer. J. Diseases Children 52. 831—47. Okt. 1936. Cincinnati, Univ., Childrens Hosp.)

SCHWAIB.

K. Bhagvat und M. Sreenivasaya, *Die relative Verdaulichkeit von Caseinarten in künstlicher und natürlicher Umgebung*. Die Verdaulichkeit von Eselsmilch ist $1\frac{1}{2}$ -mal so hoch (in vitro) wie diejenige von Kuhmilch; erstere besitzt sehr hochdisperses Casein u. viel Albumin (offenbar zum Schutze des kolloiden Zustandes des Caseins). Dagegen konnte Casein aus Eselsmilch nach Isolierung schwieriger dispergiert werden als Casein aus Kuhmilch u. ist dann schwerer verdaulich. (Current Sci. 5. 134—35. Sept. 1936. Bangalore, Indian Inst. Science.)

SCHWAIBOLD.

Alexander Tscherniak, *Über die Verdauung der Zellwandbestandteile des Futters (Lignin, Pentosane, Cellulose und Rohfaser) durch das Haushuhn*. Fütterungsverss. ergaben, daß in Luzernemehl als Rauhfutter Cellulose, Lignin u. Pentosane durch das Haushuhn prakt. unverdaulich sind. In Körnerfuttermitteln (Weizen-, Mais-, Gersten-, Haferschrot) u. in Sojabohnenschrot sind Cellulose nahezu unverdaulich, Lignine u. Pentosane zu $\frac{1}{8}$ — $\frac{2}{5}$ ihrer Menge wechselnd verdaulich. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 408—62. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.)

GROSZELD.

P. E. Verkade, J. van der Lee und A. J. S. van Alphen, *Untersuchungen über den Fettstoffwechsel. VII. β -Oxydation von per os verabfolgten, normalen gesättigten Dicarbonsäuren*. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 237. 186—90. 21/12. 1935. — C. 1936. I. 371.)

SCHWAIBOLD.

Edgar Atzler und Gunther Lehmann, *Die Wirkung von Lecithin auf Arbeitsstoffwechsel und Leistungsfähigkeit*. (Arbeitsphysiol. 9. 76—93. 1935. Dortmund-Münster, Kaiser-Wilh.-Inst. für Arbeitsphysiol.)

PFLÜCKE.

P. Eggleton, *Die Chemie des Muskels*. Zusammenfassende Übersicht über die 1933 u. 1934 erschienene Literatur. (Annu. Rev. Biochem. 4. 413—34. 1935. Edinburgh, The Univ.)

LOHMANN.

K. Bialaszewicz und Ch. Kupfer, *Über die mineralische Zusammensetzung der Muskeln von Meerestieren*. Best. des Geh. an *K, Na, Ca, Mg* u. *Cl* in den Muskeln von Süßwassertieren (*Astacus fluviatilis*, *Perca fluviatilis*, *Rana temporaria*), von Tieren des Balt. Meeres (*Mytilus edulis*, *Mesidotea entomon*), von Tieren aus dem Golf von Neapel (*Aphrodite aculeata*, *Holothuria tubulosa*, *Stichopus vulgaris*, *Loligo vulgaris*, *Sepia officinalis*, *Squilla mantis*, *Eriphia spinifrons*, *Torpedo ocellata*) (vgl. Tabelle im Original). Das Verhältnis des Geh. der Muskeln an *Na* u. *Mg* zu dem des *K* ist bei den Meerestieren etwa dasselbe wie bei den Süßwassertieren, während der Geh. an *Ca* größere Unterschiede zeigt. Der Geh. an Mineralbasen ist in der Muskulatur von Wirbellosen, die in Salzwasser von der Konz. des Ozeanwassers leben, geringer als in der Körperfl. dieser Tiere. (*Arch. int. Physiol.* **42**. 398—404. Febr. 1936. Varsovie, Lab. de Physiol. de l'Inst. Nencki.) LOHMANN.

Hyo Sugimoto, *Über den intermediären Kohlenhydrat- und Gasstoffwechsel im Muskel bei Funktionsstörungen der Leber*. (Vgl. C. 1935. II. 1400.) Best. des Geh. an *Milchsäure* u. *Zucker* im arteriellen u. venösen Blut des *M. gastrocnemius*, Messung des *O₂-Verbrauchs* u. der *Blutstromgeschwindigkeit* nach intravenöser Infusion von *Na-Lactat* bei n. Hunden u. Tieren, deren Leber durch *P- (I)* u. *Toluyldiaminvergiftung (II)* oder durch *Choledochusunterbindung (III)* geschädigt war. Der Schwund der *Blutmilchsäure* ist besonders stark bei *I*, weniger bei *II* u. nur sehr wenig bei *III* gestört. Die *Milchsäure* bldg. ist bei *III* etwa dieselbe wie in der Norm, bei *I* u. *II* mehr oder weniger stark vermindert. Der *Zuckerverbrauch* des Muskels wird durch die Schädigungen nicht erheblich beeinflußt. Der *O₂-Verbrauch* des Muskels ist zumeist stark herabgesetzt. Der *Blutstrom* ist bei *I* gegenüber der Norm nur wenig verändert, bei *II* u. *III* gesteigert. (*Tohoku J. exp. Med.* **27**. 191—206. 1935. Sendai, Tohoku Reichsuniv., Medizin. Klinik. [Orig.: dtsh.]) LOHMANN.

Takeo Sato, *Einflüsse der Muskelarbeit auf Milchsäure, Zucker und adrenalinartige Substanzen im Blut sowie Wechselbeziehungen zwischen ihnen*. Nach 10 Min. langem Laufen auf der Treibahn (Hunde) sind 30 Min. später die während der Arbeit erhöhten *Blutmilchsäure-* u. *Blutzuckerwerte* wieder auf die Norm abgefallen, während der Geh. an adrenalinartigen Substanzen (*Jodsäurewert*) ihr Maximum erst 30 Min. nach der Arbeit erreichen. (*Tohoku J. exp. Med.* **27**. 207—17. 1935. Sendai, Tohoku-Reichsuniv., Medizin. Klinik. [Orig.: dtsh.]) LOHMANN.

* **H. Gutmann**, *Über den Abbau von Adrenalin im ruhenden und arbeitenden Muskel*. Der ruhende Muskel (in situ) baut *Adrenalin* fast vollständig ab, während der tätige, stark durchblutete Muskel es nicht oder nur wenig zerstört. Da auch bei Hyperämie mit *Acetylcholin* bzw. bei Sperrung des Blutstromes entsprechende Befunde erhoben wurden, ist anzunehmen, daß der *Adrenalinabbau* in Abhängigkeit von der *Blutgeschwindigkeit* bzw. der *Verweildauer* des *Adrenalins* im Muskel steht. Zur Zerstörung des *Adrenalins* muß es mit dem *Muskelcapillargebiet* selbst in *Berührung* kommen. (*Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. VI.* [N. F.] **2**. 215—28. 1936.) LOHMANN.

Léon Binet und B. Minz, *Über die biochemischen Reaktionen des Nerven in der Ruhe und bei elektrischer Reizung*. In Extrakten aus dem thoracolumbalen Nervensystem wurde eine Substanz gefunden, die sich im *Blutegel-* u. *Blutdruckvers.* am Kaninchen dem *Acetylcholin* als verwandt erwies. Im *N. ischiadicus* kommt sie nur in viel geringerer Menge vor; sie findet sich nicht in der *Nervenscheide*. Extrakte aus einem elektr. oder durch Reflexe gereizten Nerven sind sehr viel wirksamer als aus nicht gereiztem. Ein solcher aus einem gereizten Nerven hergestellter *acetylcholinfreier Extrakt* verstärkt die *Wrkg.* des *Acetylcholins*. Bei der Reizung eines *Vagusstückes* in *LOCKE-RINGER-Lsg.* geht die Substanz als *thermostabile oxydable Verb.* in die *Lsg.* über, während sie aus dem *Thoracolumbalis* selbst nicht diffundiert. Es handelt sich um eine Substanz von *physiol. Bedeutung*. (*Arch. int. Physiol.* **42**. 281 bis 300. Febr. 1936. Paris, Lab. de Physiol. de la Faculté de Médecine.) LOHMANN.

Ragnar Berg, *Die Nährsalze und ihre Bedeutung für Gesunde und Kranke*. Gemeinverständl. Darst. d. *Mineralstoffwechsels*. 2. Aufl. Leipzig: Reclam 1936. (79 S.) kl. 8° = Reclams Universal-Bibliothek Nr. 7191. M. —.35; Pp. M. —.75.

Emilio Sernagiotto di Casavecchia, *La bromatologia*. *Biochimica, fisiologia, chimica ed industria dell'alimentazione*. Torino: Rosenberg e Sellier 1936. (XXIX, 957 S.) 8°. L. 100.

Harald Okkels, *La glande thyroïde*. Paris: Hermann et Cie. 1936. (54 S.) 15 fr.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

M. Oesterlin, *Deduktive Chemotherapie?* (Vgl. C. 1936. II. 1019.) Vf. geht zunächst auf das Problem der Fluorescenz in seiner Beziehung zur chemotherapeut. Wrkg. ein. Aus Betrachtungen über die Interferenzerscheinung fluoreszierender Präparate (Trypaflavin, Styrylchinoline, Acridine) mit Parafuchsin u. auf Grund der Wrkg. von O auf die Chemotherapie fluoreszierender Acridine u. Chinoline mußte angenommen werden, daß Präparate mit locker gebundenem O eine bessere chemotherapeut. Wrkg. aufweisen als ihre sauerstofffreien Derivv. Aus Unters. über die Wrkg. von Hydrochininperoxyd auf Hundepiroplasmose erwies sich reines H₂O₂ als hervorragendes Chemotherapeutikum. Aus analogen Betrachtungen durchgeführte Verss. über die Verstärkung der Wrkg. fluoreszierender Präparate bei Vogelmalaria durch erhöhten O-Partialdruck zeigten das erwartete Ergebnis. Schließlich wird hingewiesen, daß es nach kaum 4 Tastverss. gelang, aus der Reihe der Stilbene ein Präparat mit schwach malariciden Eigg. zu synthetisieren, das die geforderte Fluorescenz aufwies. (Klin. Wschr. 15. 957—59. 4/7. 1936. Hamburg, Chem. Abt. Inst. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) MAHN.

Piero Testoni, *Vergleich der Wirkung einiger Mineralwässer auf die autonome Kontraktion der Harnleiter.* Mineralwässer üben auf die Kontraktion der isolierten Harnleiter von Meerschweinchen verschiedene Wrkkg. aus. Einige stimulieren, andere hemmen diese Funktion. Die Förderung der Kontraktionen wird hauptsächlich verursacht durch CO₂ u. Ca, während Na, Cl, NO₂, Br, H₂S in den Wässern die glatte Muskulatur hemmen. Aber die Mineralwässer stellen einen Komplex dar, dessen Gesamtwrkg. nicht als die Summe der Einzelwrkkg. betrachtet werden kann. (Ann. Chim. applicata 26. 370—84. Aug. 1936. Rom, R. Univ. Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

Harald G. O. Holck und Paul R. Cannon, *Über die Ursache des Spätödems nach Isopropyl-β-bromallylbarbitursäure (Nostal) und einige verwandte Barbiturate.* Die Injektion der üblichen Na-Nostaldose verursacht bei Ratten leicht Spätöd., der mit fettigen Veränderungen in Leber, Niere, Herz u. Lunge, mit Ödemen in den Lungen u. mit Pneumonie verbunden ist. Selbst subhypnot. Dosen können Spätöd. auslösen. Durch Färbungen mit Hämatoxylin, Eosin u. Scharlachrot lassen sich die patholog. Veränderungen nachweisen. Die chem. ähnliche Verb. *Pernoston*, bewirkt nur in relativ großen Dosen Spätöd. oder fettige Veränderungen in der Leber. Verlängerung der C-Kette (wie im *Rectidon*) oder Methylierung am N (wie im *Eunarcon*) schwächt die hypnot. Wrkg. merklich ab, Spätöd. tritt nur in Ausnahmefällen ein. Die Cl-Homologen des Nostals verursachen ungefähr im gleichen Grade Spätöd. wie Nostal. *Dichlorallylbarbiturat* zeigt nur eine geringe Neigung zu Spätöd. Nach Verabreichung der Cl-Homologen des Pernostons war keine Spätöd.wrkg. zu beobachten. *Na-Alurat*, allein oder mit *Pilocarpin*, *NaBr*, *HBr* gegeben, löst in keinem Falle Spätöd. aus. Erhöhung der Alkalireserve durch Verabreichung von Na-Dicarbonat oder -Citrat im Futter verhindert nicht das Eintreten des Spätöd. nach Nostalinjektionen. An mehr als 500 Ratten wurden weitere Barbiturate u. Abbauprod. des Nostals auf die Spätöd.wrkg. untersucht. Nur in einem einzigen Falle, einer schweren *Evipal*-vergiftung, trat Spätöd. ein. Kaninchen, u. vor allem Mäuse, sind widerstandsfähiger gegen die Spätöd.wrkg. des Nostals als Ratten. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 57. 289 bis 309. Juli 1936. Chicago, Univ. Dep. Physiol. a. Pathol.) MAHN.

F. Kisch und H. Schwarz, *Zur Wirkung des Strophanthins bei Sauerstoffmangel.* Nach Verss. an Katzen hält *Strophanthin* die aus einer Hypoxämie resultierenden Schädigungen des Herzmuskels weder hintan, noch macht es diese rückgängig. Nach den Verss. scheint rasche Injektion großer *Strophanthin*dosens das unter Sauerstoffmangel leidende Herz erheblich zu schädigen, während bei kleineren langsam injizierten *Strophanthin*mengen keine derartige ungünstige regelmäßige u. sichere Beeinflussung nachweisbar war. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 181. 557 bis 562. 4/7. 1936. Wien, Univ., Pharmak. Inst. u. I. Med. Klin.) MAHN.

Franz Th. von Brücke, *Das Wesen der Bulbocapninstarre.* (Vgl. C. 1936. II. 1201.) Bei Katzen, denen die hinteren Wurzeln für eine Extremität durchschnitten wurden, löst *Bulbocapnin* in der operierten Extremität nicht die charakterist. Starre aus. Bei solchen Tieren ist aber unter der Einw. dieses Alkaloids eine Reflexübererregbarkeit für exterozeptive Reize zu beobachten, die bei den Tieren stets zu Beugezuckungen im empfindungslosen Bein führen. Kleine Schlafmitteldosen beheben diese Reflexübererregbarkeit, so daß die nur sensibel denervierte Extremität während *Bulbocapnin*-vergiftung völlig tonuslos blieb. Demnach ist die *Bulbocapnin*starre eine reflektor.

aufrecht erhaltene Tonuserhöhung mit vorwiegender Beteiligung der Beugemuskulatur. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 182. 324—30. 11/8. 1936. Wien, Univ., pharmakol. Inst.) MAHN.

H. Kreitmair, *Einige pharmakologische Eigenschaften des Pseudotropinbenzilsäureesters*. Pseudotropinbenzilsäureester: HCl-Salz, weiße, farblose Krystalle, F. 232° unter Zers., krystallwasserfreie Verb. I. bei Zimmertemp. in 1½ Teilen W., Lsg. gegen Lackmus schwach sauer oder neutral; krystallwasserhaltige Verb. gibt noch 20%ige Lsgg. Die Lsgg. sind sterilisierbar. Farbbrk. mit konz. H₂SO₄; rotgelbe Lsg., die bald in Blaurot umschlägt. — Der Ester senkt den Tonus glattnuskeliger Organe (Kaninchendünndarm). Der Ester greift an den Endapp. u. am Muskel selbst an. Im Blutdruckvers. (dekapitierte Katze) ließen sich diese am isolierten Darm erhobenen Befunde erhärten. Zur Lähmung des Ciliarmuskels sind im Vergleich zum Atropin größere Mengen des Esters nötig. Die tox. Dosen liegen tiefer. Die hemmende Wrkg. des Esters auf die Speichelsekretion (Kaninchen) ist die gleiche wie die des Atropins. (Klin. Wschr. 15. 676—78. 9/5. 1936. Darmstadt, Pharmak. Lab. von E. MERCK.) MAHN.

Robert Kroner, *Klinische Erfahrungen mit dem Spasmolyticum Pseudotropinbenzilsäureesterhydrochlorid*. Bei 17 Patienten wurde der Pseudotropinbenzilsäureester in seiner Wirksamkeit auf Magen- u. Darmspasmen untersucht. 0,00025—0,0005 g des Esters wirken sicher spasmolyt. Zuweilen wurden Nebenwrkgg. (Troekenheit im Halse, Gleichgewichtsstörungen) u. in einem Falle akute Kreislaufschwäche beobachtet. Die Wrkg. des Esters gleicht der des Atropins, jedoch liegt der untere Schwellenwert tiefer als bei Atropin. Die klin. Wrkg. des Esters ist auf Herabsetzung des Tonus des Parasympathicus u. seiner Funktionen zurückzuführen. (Klin. Wschr. 15. 678—81. 9/5. 1936. Mainz, Städt. Krankenhaus, Klin. Innere u. Nervenkrankh.) MAHN.

D. Adlersberg und **B. Lustig**, *Zur Pharmakologie der Apocholsäure und der Dehydroapocholsäure*. Apocholsäure u. Dehydroapocholsäure wurden auf ihre Oberflächenaktivität (nach TRAUBE), hämolyt. Wrkg. (menschliche Erythrocyten), Toxizität (Ratten) u. choloret. Wrkg. (Kaninchen) untersucht. Dehydroapocholsäure besitzt eine geringere Oberflächenaktivität, geringere hämolyt. u. tox., aber eine stärkere choloret. Wrkg. als Apocholsäure. Also gilt auch für das Gallensäurepaar: Apo- u. Dehydroapocholsäure, daß Dehydrierung einer Gallensäure die Giftigkeit vermindert, die choloret. Wrkg. aber erhöht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 181. 610—16. 4/7. 1936. Wien, I. Med. Univ.-Klin.) MAHN.

W. Leatherbarrow, *Geschichte der Lokalanästhesie*. (Brit. dental J. 60. 115—18. 1936.) MAHN.

Guy H. Ellingham, *Neuere Information über Lokalanästhetica*. Zusammenfassende Abhandlung. (Brit. dental J. 59. 198—205. 1935.) MAHN.

Edward Lodholz, *Die biologische Natur der allgemeinen Anästhesie*. Beschreibung der charakterist. Anästhesieerscheinungen unter besonderer Berücksichtigung der hemmenden u. depressiven Wrkgg., von denen die ersten gutartiger, die letzten bösartiger Natur sind. Anschließend wird auf die Zusammenhänge zwischen Schlaf u. Anästhesie eingegangen. Von den anästhet. wirkenden Mitteln werden die Wrkgg. des *A.*, *Chlf.* u. *Stickoxydes* besprochen. (Dental Cosmos 78. 513—30. 1936. Philadelphia, Univ., Penn., Med. School.) MAHN.

Raymond N. Bieter, **Raymond W. Cunningham**, **Oa Lenz** und **J. J. McNeArney**, *Anästhetische Schwelle und letale Konzentrationen einiger Spinalanästhetica beim Kaninchen*. Die verwendete Methode zur Spinalanästhesie beim Kaninchen wurde beschrieben. Die Dosierung des Lokalanästhetikums korrelierte besser mit der Spinallänge als mit dem Gewicht des Tieres. Die verwendete Dosis, subarachnoidal angewendet, betrug 0,02 ccm/cm Spinallänge. Anschließend wurden die intraspinalen minimalen sensor. anästhet. u. die minimalen letalen Konz. des *Pantocains*, *Nupercains*, *Panthesins*, *Tulocains* u. *Metycains* u. *Procaïn-HCl* ermittelt. Aus den beiden Konz. wurde der therap. Index berechnet. Akuter oder unmittelbarer Tod während Spinalanästhesie trat primär infolge respirator. Depression ein. Spättod war mit permanenter motor. Paralyse u. bei Pantocain permanenter sensor. Anästhesie verknüpft. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 57. 221—44. Juli 1936. Minneapolis, Univ. Minnesota, Dep. Pharmac., Med. School.) MAHN.

K. E. Madan, *Stickoxydul und Sauerstoffnarkose für große Chirurgie*. Vf. wärmt die beiden Narkosegase vorher an u. erzielt dadurch eine Reihe von Vorteilen, die es ihm erlauben, die N₂O-Narkose auch für große chirurg. Eingriffe zu verwenden. Das Exzitationsstadium ist erheblich eingeschränkt; bei bestimmten Bauchoperationen

empfiehlt sich noch die Zugabe von etwas Ä., in anderen Fällen wird kurz vor der Operation noch etwas *Avertin* verabfolgt. Zum Erwecken der Operierten wird CO₂ dem Narkosegemisch beigefügt. (Indian med. Gaz. 71. 533—34. Sept. 1936. Lahore, King Edward med. coll.)

SCHNITZER.

H. K. Sinha, *Die lokalanästhetischen Wirkungen einiger Pyrazolin- und Chinolinverbindungen*. Nach allgemeinen Unterss. über die Unters.-Methoden zur Wertbest. von Anästhetica: 1. Froschischiadicusnerv, 2. Kaninchencornea, u. 3. intradermale Injektion (Mensch) wurden mit Cocain als Vergleichspräparat das *Monohydrochlorid* des 1-Phenyl-3-(β-N-piperidinoäthyl)-5-(3'-äthoxy-4'-methoxyphenyl)-pyrazolin (XVI/8), das *Tetrahydrobromid* des Di-(chinolyl-8'-methyl)-1,4-piperazin (XVII) u. das *Trihydrobromid* des 8-(Diäthylaminoäthyläthylaminomethyl)-chinolin (XVIII/1) nach Methode 2 u. 3 vergleichend untersucht. Präparat XVI/8 u. XVII eignen sich besonders zur Anwendung auf Schleimhäute u. zur Infiltrationsanästhesie. Das 3. Präparat ist gleich dem Novocain ein Nervenstammanästhetikum. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 57: 199—220. Juli 1936. Edinburgh, Univ., Dep. Pharmac.)

MAHN.

G. Lorscheid, *Die Wirkung des Pernocton als perorales Schlaf- und Beruhigungsmittel*. Gute Erfolge. (Münch. med. Wschr. 83. 1837—38. 6/11. 1936. Köln-Lindenthal, Alexianer-Krankenh.)

FRANK.

O. Gros und **H. T. A. Haas**, *Der Antagonismus der Narkotica gegen Cardiazol*. An Ratten wurde der Antagonismus von verschiedenen Schlafmitteln u. Cardiazol geprüft. Neben der kleinsten gegen Cardiazol (15 mg/100 g Ratte) schützenden Schlafmittelmengung wurde gleichzeitig für diese Dosis die zeitliche Dauer der Gegenwrkg. ermittelt. Der Quotient der narkot. Dose zu den unter Berücksichtigung des Zeitfaktors gewonnenen Schutzdosen liegt im allgemeinen zwischen 4 u. 6. Ausnahmen zeigen *Luminal*, *Eldoral* u. *Sulfonal* durch ihre besonders starke u. *Pernocton* durch seine geringere Wrkg. Bei den meisten Narkotica entspricht die Dauer des Schutzes der Dauer der narkot. Wrkg. Bei *Sulfonal* ist die Schutzdauer außerordentlich kurz. Günstiger erweisen sich in dieser Hinsicht die meisten *Barbitursäure*erivv. *Chloralhydrat* u. *Avertin* vermögen selbst in den größt möglichen Dosen keinen Schutz gegen 15 mg Cardiazol/100 g Ratte herbeizuführen. Während *Avertin* zwar gegen 12 mg Cardiazol schützt, wirkt *Chloralhydrat* nur gegen 10 mg Cardiazol schützend. Das Bild der Cardiazolvergiftung stellt sich bei höherer Dosierung dieser Schlafmittel erst nach vielen Stdn. ein, u. zwar nach Abklingen der narkot. Wrkgg. Wohl läßt sich durch wiederholte *Avertin*injektion der Eintritt der Cardiazolwrkg. bis zu 15 Stdn. verhüten, aber auch dann erfolgt der Tod noch unter dem Bild der Cardiazolvergiftung. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 182. 348—62. 11/8. 1936. Leipzig, Univ., Pharmakolog. Inst.)

MAHN.

A. Stumpf, *Cardiazol als Weckmittel nach Eunarcon-, Äther- und Avertinnarkosen*. Ä.-*Avertin*- u. *Eunarcon*narkosen konnten durch *Cardiazol* erheblich abgekürzt werden, am günstigsten waren die Ergebnisse bei *Eunarcon*. (Münch. med. Wschr. 83. 1838. 6/11. 1936. München, Heilanstalt Dr. KRECKE.)

FRANK.

Eitel-Friedrich Rissmann, *Erfahrungen mit dem Quecksilberdiureticum Novurit*. Vf. konnte mit dem Hg-Diureticum *Novurit* (Dr. GEORG HENNING, Berlin-Tempelhof) in Form von Suppositorien bei intakter Mastdarmschleimhaut unter den üblichen Voraussetzungen gute Erfolge erzielen. (Münch. med. Wschr. 83. 1934—35. 20/11. 1936. Berlin-Charlottenburg, St. Hildegard-Krankenh.)

FRANK.

I. S. Beirach und **M. P. Pokrowskaja**, *Gravidantherapie bei Gonorrhoe der Männer*. Gute Resultate konnten nur bei akut verlaufenden Fällen beobachtet werden. Im allgemeinen steht die Gravidantherapie der Lacto- u. Vaccinothérapie beträchtlich nach. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 31. 396—403. 1935. Kasan, Inst. f. ärztl. Fortbildg.)

KLEVER.

Emil v. Lederer, *Capillarkreislaufstudien*. 1. u. 2. Mitt. An 12 Kindern wurde die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit der Limbuscapillaren ermittelt. In der 2. Arbeit wurde die Einw. gefäßerweiternder u. kontrahierender Mittel untersucht. Subcutan injiziertes *Thyrozin* erhöht unter Erweiterung der capillaren Pulszahl u. statt Verlangsamung der Strömung wird der Kreislauf in einigen Fällen bis zur Unmeßbarkeit beschleunigt. *Tonocholin* beschleunigt dagegen unter gleichzeitiger Erweiterung von Capillaren u. Arteriolen den Kreislauf. *Padutin*injektion beschleunigt den Kreislauf unter Erweiterung von Arteriolen u. Capillaren u. mittels Verschiebung des Blutes vom Splanchnicusgebiet zur Peripherie. *Adrenalin* u. *Strychnin* verlangsamen infolge Kontraktion der kleinen Arterien u. Capillaren durch Erregung des vasomotor. Zentrums die

Blutströmung. *Atropin* bringt durch parasympath. Lähmung den Kreislauf zum Stillstand. Die langsamere Strömungsgeschwindigkeit nach *Tonitrin* beruht auf dessen spezif. kontrahierender Wrkg. auf die Capillarenwand. (Naunyn-Sclimiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 182. 363—71. 372—83. 11/8. 1936. Budapest, Univ., Kinderklinik, Psychoneurolog. Lab.)

Louise L. Sloan und **Alan C. Woods**, *Die Wirkung des Tryparsamids auf das Auge: eine klinische Untersuchung über objektive Reaktionen des Auges*. Unterss. an 16 Fällen von Augenschädigungen durch Tryparsamid. Es kommen vor: 1. akute Schädigungen in Form schnell eintretender, fast völliger Erblindung. 2. Chron. Schädigungen in Form von Gesichtsfeldeinengungen, die sich bei Aufhören der Tryparsamidbehandlung bessern, bei Fortsetzung aber in Sehnervenentartung u. Blindheit übergehen können. (Amer. J. Syphilis Gonorrhoea, vener. Dis. 20. 583—613. Nov. 1936. Baltimore, J. HOPKINS-Univ.)

MAHN.
SCHNITZER.

H. Ruge, *Neuzeitliche Probleme der Malariaforschung*. Vortrag. Die überragenden Erfolge, welche mit *Chinin*, *Plasmochin*, Kombinationen von Plasmochin u. *Chinin*, mit *Atebrin* u. neuerdings mit *Atepe*, das *Atebrin* zu Plasmochin im Verhältnis 20:1 enthält, im Kampfe gegen die Malaria erzielt wurden, werden gebührend gewürdigt. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1869—72. 13/11. 1936. Kiel.)

FRANK.

F. Mietzsch, **H. Mauss** und **G. Hecht**, *Experimentelle Untersuchungen über Atebrin*. Wss. Lsgg. von Atebrin zersetzen sich hydrolyt. unter Abspaltung der bas. Seitenkette u. Bldg. des 2-Methoxy-6-chloracridons. Die pharmakol. Prüfung der beiden bei der Zers. entstandenen Körper ergab eine weitgehende Ungiftigkeit, besonders für die Acridonverb. Die als doppelt-salzaures Salz vorliegende aliph. Verb. (α -Diäthylamino- δ -aminopentan) ist gleichfalls wenig giftig, hat aber eine blutdrucksenkende Wrkg., die jedoch nicht stärker ist als diejenige von Atebrin selbst. Für die prakt. Anwendung kommen daher nur frisch bereitete wss. Lsgg. von Atebrin in Frage. (Indian med. Gaz. 71. 521—24. Sept. 1936. Elberfeld, I. G.-Werk.)

SCHNITZER.

E. Ch. Fritzmann, *Die moderne chemische Toxikologie, deren Entwicklung und allgemeine Bedeutung*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 580—88. 1935.)

KLEVER.

I. P. Neschtschadimenko, *Über den Einfluß der Calciumsalze auf physikalisch-chemische Eigenschaften des Blutes bei experimentellem Saturnismus*. Die Verss. an Kaninchen u. Hunden bei experimenteller Bleivergiftung (mit Bleiacetat) führten zu der Schlußfolgerung, daß die Zuführung von Calcium eine günstige Wrkg. nur in akuten Fällen von Saturnismus ausübt, während in subakuten Fällen eine ungünstige Wrkg. des Calciums in bezug auf die Morphologie des Blutes, die Resistenz u. Senkung der Erythrocyten, auf den Zucker, Cholesterin u. die Chloride des Blutes in Erscheinung tritt. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 31. 1039—45. 1935. Smolensk, Med. Inst.)

KLEVER.

Jean Firket, *Fünf Vergiftungsfälle durch Arsenwasserstoff*. (Ann. Med. légale Criminol. Police sci. 16. 122—29. März 1936. Lüttich [Liège], Univ.)

MAHN.

A. A. Chassanow, *Polyneuritis auf Grund der alimentären Vergiftung durch das Dawydow-Präparat*. An Hand der Beobachtungen von 8 Fällen von tox. Polyneuritis infolge von Vergiftung mit Weizen, welcher mit dem DAWYDOWschen Präparat gebeizt war, konnte festgestellt werden, daß es sich um typ. Fälle von Arsenpolyneuritis handelte. Der Weizen, der mit diesem Präparate, das aus 90% Ton u. 10% Talk, sorgfältig vermischt u. angefeuchtet mit 30%_{ig} Lsg. Na₂AsO₃, besteht, gebeizt wurde, behält lange seine Toxizität (4 Monate). (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 31. 1057—60. 1936. Tschistopol, Kreiskrankenhaus.)

KLEVER.

J. Katz, *Über Kohlenoxydvergiftung und Beseitigung dieses Gases im Leuchtgas*. Übersicht über CO-Vergiftungen mit Leuchtgas u. über Verff. zur CO-Entfernung aus diesem (Anlage in Hameln). (Pharmaz. Ztg. 81. 830—33. 12/8. 1936. Leipzig.)

DEGN.

E. W. Baader, *Kohlenoxydbasedow*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 2566 referierten Arbeit. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7. 227—34. 21/10. 1936. Berlin, Univ., Inst. f. Berufskrankheiten.)

FRANK.

Cuthbert Leslie Cope, *Alkalivergiftung*. (Eine Gefahr bei der Behandlung des Magengeschwürs.) Beschreibung der Symptome, Blutveränderungen, Diagnose, Therapie u. Nachbehandlung der Alkalivergiftung, die bei empfindlichen Personen schon durch die bei der Ulcusterapie üblichen Alkaligaben hervorgerufen werden kann. (Brit. med. J. 1936. II. 914—17. 7/11.)

ABDERHALDEN.

Z. Stary und **F. Hauowitz**, *Bariumvergiftung (Mord)*. Einem 53jährigen Manne waren in verbrecher. Absicht etwa 1,7 g eines zur Mäusevertilgung dienenden Präparats *Antimonyon*, welches zu mehr als 90% aus BaCO₃ besteht, mit Getränken zugeführt worden. Tod nach 5 Tagen, in den Leichtenteilen konnten 0,256 g BaCO₃ wiedergefunden werden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 209—12. Nov. 1936. Prag, Dtsch. Univ., Medizin.-chem. Inst.) FRANK.

Otto Wender, *Ein Fall von Thalliumvergiftung. Tl-Vergiftung* bei einem 23jährigen Mädchen, das in selbstmörder. Absicht ca. 37 g eines mit Thalliumjodid präparierten Weizenkörnerpräparats zu sich genommen hatte. Diese Menge enthielt rund 0,8 g Tl. Typ. Erscheinungen einer Tl-Vergiftung, am 14. Tage war der Haarausfall komplett. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 199—200. Nov. 1936. Tartu/Dorpat, Univ.) FRANK.

P. Ritterskamp, *Thalliumvergiftung (Mord mit Zeliopaste)*. Klin. Bericht über einen Vergiftungsfall mit Tl (*Zeliopaste*). In Organen u. Körperfl. konnte Tl spektr. nachgewiesen werden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 201—04. Nov. 1936. Solingen, Städt. Krankenanstalten.) FRANK.

J. H. Dowds, *Vergiftung durch Injektion von Natrium-Wismuttartrat*. Es werden drei Todesfälle mitgeteilt. (Lancet 231. 1039—40. 31/10. 1936. Luanshya, N. Rhodesia, Roan Antelope Copper Mine.) ABDERHALDEN.

A. B. Resnikow, *Über den Einfluß von Anilin (p-Nitroanilin) auf das Nervensystem*. Zusammenstellung von 180 akuten u. chron. Fällen von Anilin- bzw. p-Nitroanilinvergiftungen bei Arbeitern einer Anilinfabrik, insbesondere in bezug auf die Wirksamkeit auf das Nervensystem. Es zeigt sich, daß das p-Nitroanilin eine stärkere Wrkg. aufweist als das Anilin. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 31. 938—44. 1935. Kasan, Forsch.-Inst. für Arbeitshygiene.) KLEVER.

Robert H. Wilson und **Floyd De Eds**, *Chronische Nicotinvergiftung. I. Fütterung von Nicotinsulfat, -lannat und -bentonit*. Wiedergabe von Wachstumskurven für auf Diät mit bestimmten Konz. an Nicotinsulfat, -tannat u. -bentonit gesetzte Ratten. Mehr als 0,006% Nicotin in der Diät verhinderten in mit der Konz. zunehmendem Maße das Wachstum; über 0,05% Nicotinsulfat (0,1—0,13% in Form der anderen Verbb.) wirkten tödlich. Die Wachstumshemmung beruht hauptsächlich auf verringerter Futtermittelaufnahme, zum kleineren Teil aber auch auf Nicotin selbst. Nicotin in Form von Nicotinbentonit oder -tannat war nicht merklich in seiner Fähigkeit, chron. Vergiftung zu verursachen, verändert. (J. ind. Hyg. Toxicol. 18. 553—64. Okt. 1936. San Francisco, Stanford Univ., School of Med.) GROSZFIELD.

Robert H. Wilson und **Floyd De Eds**, *Chronische Nicotinvergiftung. II. Die Wirkung von nicotinhaltigen Kostsätzen auf die Blutzuckerkonzentration der Albinratte*. (I. vgl. vorst. Ref.) Akute Nicotinvergiftung bewirkt vorübergehende Hyperglykämie bei Ratten. Chron. Vergiftung von per os beigebrachtem Nicotin verursacht bei Ratten zuerst leichte Hypoglykämie, dann nach wenigen Monaten Wiedereinstellung von n. Blutzuckerkonz. Diese leichte Hypoglykämie kann durch verringerte Futtermittelaufnahme des vergifteten Tieres bedingt sein. (J. ind. Hyg. Toxicol. 18. 565—70. Okt. 1936. San Francisco, Stanford Univ., School of Med.) GROSZFIELD.

W. Brandt, *Gewerbliche Vergiftungen*. Zusammenstellung einer Reihe von bemerkenswerten Vergiftungsfällen in gewerblichen Betrieben. 1. Teil. (Chemiker-Ztg. 60. 901—05. 4/11. 1936. Breslau.) FRANK.

Dorothy E. Donley, *Toxische Gehirnerkrankung und flüchtige Lösungsmittel in der Industrie. Bericht über einen Fall*. Bericht über eine Vergiftung durch flüchtige Lösungsmm. bei Herst. von Gummikragen (fused collar). Obwohl die Lösungsmm. (Dimethylphthalat, Methyl-, Cellosolve“ u. Isopropylalkohol) hohen Kp. besitzen, verflüchtigen sich beim Trocknen der Kragen schädliche Mengen. (J. ind. Hyg. Toxicol. 18. 571—77. Okt. 1936. Cincinnati General Hospital.) GROSZFIELD.

Paul Audibert, *Der Kampf gegen die Silicose*. Sammelbericht über Entstehung u. Wesen der Krankheit, Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. Im Original zahlreiche, instructive Figuren. (Rev. Ind. minéral. 1936. 1064—76. 15/10.) GRIMME.

Leonard J. Goldwater, *Silicoseerkrankungen bei Arbeitern von Treppensteinbrüchen, ermittelt durch Röntgenstrahlen*. Von 607 untersuchten Arbeitern litten an erhöhter Fibrose 5, an frischer Silicose 2, an Nodularsilicose 4, Konglomeratsilicose 0, Silicose + Tuberkulose 0, Tuberkulose allein 8. 3 Gesteinsproben enthielten an Gesamt-SiO₂ 2,0—52,8, an freier SiO₂ 0,6—6,8%. (J. ind. Hyg. Toxicol. 18. 550—52. Okt. 1936. New York, Univ., College of Med.) GROSZFIELD.

Louis A. Shaw, *Die physiologischen Wirkungen von hohen Drucken*. Ursache der Erkrankung beim schnellen Übergang von Lufthochdruck in Lufttiefdruck mit besonderer Berücksichtigung von Bldg., Verteilung u. Verh. von H_2 -Bläschen im Blut. (J. ind. Hyg. Toxicol. 18. 486—96. Okt. 1936. Boston, Mass., Harvard School of Public Health.) GROSZFIELD.

Baruch S. Levin, Action des lipoides sur les phénomènes de la lyse. Paris: Hermann et Cie. 1936. (84 S.) 15 fr.

Egidio Meneghetti, Elementi di farmacologia. 2a ed. riv. ed. ampl. Padova: Cedam 1936. (XXXIV, 867 S.) 8°. L. 90.

F. Pharmazie. Desinfektion.

S. E. Harris und W. G. Christiansen, *Der officinelle Arzneitropfer der U.S.P. XI*. (Amer. J. Pharmac. 108. 303—07. Juli 1936. Brooklyn, N. Y., E. R. SQUIBB & Sons.) DEGNER.

J. Büchi, *Über das Abteilen von Tropfmedizinen*. Einige Tropfflaschen u. -vorr. wurden auf ihre Genauigkeit (Gewicht der erzielten W.-Tropfen in % des n. Tropfers) geprüft. Ergebnisse. (Pharmac. Acta Helvetiae 11. 165—76. 31/7. 1936. Zürich.) DEG.

Schimmel u. Co., *Bericht des Kalenderjahres 1935. Chemische Präparate und Drogen*. (Ber. Schimmel Co. aether. Öle. Riechstoffe usw. 1936. 122—29.) ELLMER.

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, *Über Lorbeeröl (Oleum Lauri)*. Mitteilung der vollständigen Analyse zweier Lorbeeröle („Pharmacopocia Helvetiae IV u. V“). Zur Beurteilung sind vor allem RMZ. u. PZ. wichtig. (Pharmac. Acta Helvetiae 11. 177 bis 183. 31/7. 1936. Basel.) DEGNER.

Antenor Machado, *Das Sucupiraöl*. Die Sucupirasamen (Bowdichia virgiloides Humboldt, brasilian. Leguminose) enthalten ein Öl mit folgenden Konstanten: D.²⁵ 0,94—0,95, SZ. 9,2—12, VZ. 5,6—7,2, $[\alpha]$ —10 bis —12°. Ätherzahl 0. Es wurden aus dem Öl eine wasserdampflichtige, an *Caryophyllen* reiche Fraktion isoliert, ferner *Resinösäure u. Harze*. Das Öl kann als Ersatz für Kopaivaöl dienen. (Rev. Ass. brasil. Farmaceutos 17. 117—118. 1936.) WILLSTAEDT.

W. Brandrup, *Über die Herstellung von Extractum Belladonnae siccum bei Verwendung des Evakolators*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 1575.) Evakolieren von 500 g Droge mit 1000 g 60-gew.-%ig. A. ergibt das Optimum der Ausbeute (90% der Gesamtalkaloide) u. eine Verschiebung des Verhältnisses Alkaloide/Ballaststoffe zugunsten dieser. Weitere Erhöhung der Ausgangsmengen bewirkt keine Verbesserung des Ergebnisses mehr. (Pharmaz. Ztg. 81. 855. 19/8. 1936. Cottbus, Kronenapothek.) DEGNER.

Svend Aage Schou, *Studien über Injektionsmedizin*. VII. *Die Zersetzung von Scopolaminlösungen durch Wärmeresterilisation*. (II. vgl. C. 1935. I. 3956.) Mit Hilfe eines im Original beschriebenen Verf. zur Best. u. Verfolgung der Hydrolyse des Scopolamins wird gezeigt, daß reine wss. Lsgg. des Hydrobromids in Jena-Glasampullen 20 Min. bei 120° ohne Zers. sterilisiert werden können. Auf $pH \cong 6,0$ gepufferte Lsgg. werden dabei jedoch zers. Gleichzeitiger Mannit- oder Sorbitzusatz verhindert diese Zers. nicht (vgl. STRAUB, C. 1914. II. 448). (Dansk Tidsskr. Farmac. 10. 145—53. Juni 1936. Pharmazeut. Lehranst. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) DEGNER.

E. V. Christensen, *Kiefernadelbalsam*. (Vgl. C. 1932. II. 930.) Ausarbeitung einer verbesserten Vorschrift. (Arch. Pharmac. og Chem. 43 (93). 487—95. 12/9. 1936. Kontrollab. d. Apothekervereinigung Dänemarks.) E. MAYER.

* **F. Ssolodki und A. Rjabinin**, *Vitamin C aus Kiefernadeln*. Der Vitamin-C-Geh. der Kiefernadeln schwankte in weiten Grenzen u. betrug in den untersuchten Proben bis zu 0,3%. Zur Gewinnung des Vitamins genügt es, die zerdrückten Nadeln mit W. stehen zu lassen. Die Gewinnung der Vitamin-C-Konzentrate besteht in der Vermahlung der Nadeln, ihrer Extraktion mit W. u. Eindampfen der Extrakte im Vakuum im CO_2 -Strome. In einer 1 m-Schicht aufbewahrt, blieb der Vitamin-C-Geh. der Nadeln bei 5—6° etwa 7 Tage wenig verändert; bei weiterem Lagern traten aber größere Verluste ein. Beim Vermahlen der Nadeln auf Steinwalzen ging infolge Oxydation ein großer Teil des Vitamin C verloren. Durch rasches Zerkleinern u. sofortiges Eintauchen des Mahlguts in W. oder verd. Säure lassen sich diese Verluste sehr einschränken (auf über 15%). Benetzen der Kiefernadeln mit 2%ig. Citronensäure oder 5%ig. H_2SO_4 schützt das Vitamin C vor der Oxydation, es ist aber hierzu recht hohe Acidität notwendig. Wärmen mit Dampf steigerte ebenfalls die Stabilität des Vita-

mins C beim Vermahlen. Die gut vermahlene Nadeln geben ihr Vitamin an k. W. gänzlich ab; die Acidität des W. ist ohne Einfluß auf den Übergang des Vitamins in die Lsg. So gaben 1 g Nadeln an W., 0,1% Citronensäure u. 1%ig. H_2SO_4 30 Einheiten ab (eine C-Einheit ist gleich der Menge, welche 1 cem $\frac{1}{1000}$ -n. Dichlorphenolindophenol nach TILLMANS reduziert). Die Extrakte können durch stufenweise Extraktion mehrerer Nadelchargen mit demselben Extrakt angereichert werden; es gelang so die Anreicherung des Saftes von 12,7 Einheiten (im cem) auf 37,9 Einheiten; jedoch steigen dabei auch die Vitaminverluste. Die Haltbarkeit der Säfte hängt ab vom Rohstoff, der Temp., Acidität usw. Sommernadeln ergeben schneller oxydierbare Säfte. Längeres Erwärmen der Säfte beim Eindampfen ruft keine merklichen Vitamin-C-Verluste hervor. Beim Sieden in Ggw. von Luft sinkt die Aktivität merklich. Eindampfen auf dem W.-Bade an der Luft führt nur zu geringen Verlusten (8—12%); Ggw. von Cu steigert die Oxydationsgeschwindigkeit, so daß die Verluste an Vitamin C auf 50% gesteigert werden. Verdampfen im Vakuum im CO_2 -Strome gibt dieselben Verluste von etwa 12%. Es wurden durch Eindampfen Konzentrate mit 70—240 C-Einheiten im Gramm erhalten; sie sind tiefgelb, schmecken sehr bitter u. riechen eigentümlich. Eingedampft auf 40—43° B \acute{e} ist das Prod. haltbar beim Lagern; es gärt nicht an der Luft u. hält Erhitzen auf 100° in inerte Atm. aus. Isobutylalkohol löst aus dem Konzentrat die bitteren Stoffe heraus, ebenso ein Gemisch von A. + Bzl. (2:1). Der Vitamin-C-Geh. der Birkennadeln entsprach 12—30 Einheiten; er fällt vom Frühjahr zum Sommer, ist am niedrigsten im August u. nimmt im Herbst zu. Wesentlich für den Vitamin-C-Geh. der Nadeln ist ihr Alter; sie sind um so ärmer an Vitamin C, je jünger sie sind. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] 5. Nr. 3. 14—20. März 1936.)

SCHÖNFELD.

Norman Evers, *Drüsenprodukte*. Bericht über eine Besichtigung der pharmazeut. Fabrik „Organon“ in Oss (Niederlande). (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 7. 185—88. Juni 1936.)

DEGNER.

Georg Schweizer, *Die Lösung des Kaltsterilisationsproblems*. Zur Sterilisation von hitzempfindlichen Stoffen (Nährsubstrate, Instrumente, Gummiwaren, tier. u. pflanzliche Gewebe usw.) wird folgendes Verf. vorgeschlagen: Die zu sterilisierenden Stoffe werden in einen eigens dazu konstruierten evakuierbaren Kaltsterilisierapp. gebracht, in dem die Luft durch k. Dämpfe leicht flüchtiger, keimtötender Stoffe ersetzt werden kann. Die Sterilisationsmittel können je nach der Beschaffenheit des zu sterilisierenden Stoffes bzw. Nährbodens variiert werden. Das Verf. wird besonders zur Mikrobenzüchtung auf sterilisierten Nährböden empfohlen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 75. 920—21. 1935. Hohenheim.)

KLEVER.

C. E. Coulthard, *Die Widerstandsfähigkeit von Bakteriensporen gegenüber der baktericiden Wirkung feuchter Hitze bei 80° mit besonderer Berücksichtigung des Tyndallisationsverfahrens der British Pharmacopoeia 1932*. (Vgl. C. 1935. I. 594.) Übersicht über neuere einschlägige Arbeiten. Eigene Vers.-Ergebnisse mit Aufschwemmungen einer Sporenmischung in einer 15%ig. Glycerin-W.-Mischung. Ausführliche krit. Unters. des Tyndallisationsverf. der B. P. 1932. 3-std. Erhitzen bei 80° führt bei Zusatz von Brillantgrün $\frac{1}{10\ 000}$ oder $\frac{1}{20\ 000}$ u. von Formalin $\frac{1}{1000}$ in Leitungswasser, dest. W., physiol. NaCl-Lsg. u. 5%ig. Glucoselsg. zu voller Sterilität; andere Zusätze wirken in folgender Reihenfolge weniger stark: Formalin $\frac{1}{2000}$, HCl-Gas $\frac{1}{4000}$ u. $\frac{1}{2000}$, Formalin $\frac{1}{5000}$, Trikresol 0,5%, Phenol 0,5%, am wenigsten Hexylresorcin $\frac{1}{3000}$. Dampfsterilisation bewirkt in Leitungs-, Pepton- u. dest. W., physiol. NaCl- u. 5%ig. Glucoselsg. u. in Brühe in 10 Min. im Durchschnitt 96%ig., in 60 Min. 100%ig. Sterilisierung. Eine 5%ig. Glucoselsg. mit Brillantgrünzusatz ist ein geeignetes Lösungsm. für Injektionsarzneien, die nach einigen Min. Dampfsterilisation oder längerem Erhitzen bei 80° ohne vorherige Asepsis sicher steril wären. Bedingung für die Anwendung ist Verträglichkeit der gel. Stoffe mit Brillantgrün. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 174—87. April/Juni 1936. Boots Pure Drug Co. Ltd.)

DEGNER.

C. Stainer, **H. Penau** und **H. Pierret**, *Die Prüfungen der pharmazeutischen Inositphosphate*. Für die viel gebrauchten, aber noch in kein Arzneibuch aufgenommenen Inositphosphate (Phytin) fehlt ein Schema für Erkennung, Prüfung u. Wertbest. Nach kurzer Besprechung einiger Gewinnungsverf. u. auf Grund der beschriebenen Verss. (Einzelheiten im Original) wird folgendes angegeben: Erkennungsreakk.: 0,05 g Inositphosphat (I), in 2 cem W. u. 2 Tropfen (Tr.) 33,65%ig. HCl gel., gibt mit einigen Tr. $FeCl_3$ -Lsg. eine reichliche, weißliche Trübung; 0,05 g I, in 1 cem W. + 1 cem HNO_3 gel., gibt bei Zutropfen von 1—2 cem NH_4 -Molybdatlsg. einen reichlichen weißen Nd.;

wird bis zu dessen Wiederauflsg. mit W. (6—7 ccm) verd., überschüssige NH_4 -Molybdatlsg. zugesetzt (5 ccm) u. auf 60—70° erwärmt, so tritt der bekannte gelbe Nd. von $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf. 3 g I im Bombenrohr hydrolysieren nach POSTERNAK (C. 1903. II. 796), eintrocknen, in w. W. lösen, filtern, eintrocknen, 0,15 g in 1 ccm W. + 1 ccm HNO_3 lösen, eintrocknen, in 10 ccm W. lösen; diese Lsg. reduziert k. *Fehling*, *Neßler* u. ammoniakal. AgNO_3 -Lsg.; 5 ccm der Lsg. mit 6 Tr. 10%_{ig}. NaOH-Lsg. u. 5 Tr. frischer 10%_{ig}. Nitroprussid-Na-Lsg. mischen, mit verd. Eg. schwach ansäuern: blaue, dann sepiabraune Färbung; mit 0,05 g I, in einigen ccm 10%_{ig}. Eg. gel., Rk. auf Ca mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. — Reinheitsprüfungen: 0,5 g I seien in 50 ccm einer Mischung von 7 ccm n. HCl u. 93 ccm W. bis auf nicht > 0,1—0,2%_{ig} l.; das etwaige Unl. färbe sich mit J-W. nicht blau (Stärke). 1 g I in 3—4 ccm 25%_{ig}. HCl lösen, überschüssige 10%_{ig}. NaOH-Lsg. zusetzen, filtern, das Filtrat gebe keine Biuret-Rk. (Eiweiß). Eine Mischung von 1 g I u. 5 ccm H_3PO_2 -Lsg. werde nach 15 Min. Erhitzen (W.-Bad) nicht braun gefärbt (As). 3 g I mit 15 ccm W. schütteln, filtern, das Filtrat sei opt. inakt. u. reduziere *Fehling* weder vor noch nach Inversion (fremde Zucker). 1—2 g I mit 10 ccm A. schütteln, filtern, eintrocknen, in 2—3 ccm W. lösen, bei positiver Rk. dieser Lsg. nach BERG (C. 1905. I. 122) Prüfung auf Citronensäure in 1 ccm + 4 ccm W. nach DENIGÈS (C. 1898. II. 134) u. auf Weinsäure nach MOHLER (C. 1891. I. 812). Beim Erhitzen von I mit KHSO_4 trete kein Acroleingeruch auf (Glycerinphosphate). Beim Kochen von 0,1 g I + 5 ccm W. + 2 ccm 10%_{ig}. NaOH-Lsg. trete kein NH_3 -Geruch auf (NH_4 -Salze). Feuchtigkeit nicht > 10%_{ig}. Asche nicht < 68—69%_{ig}, wie die folgenden Zahlen bezogen auf wasserfreie Substanz. Gesamt-P (nach Unters.-Methoden für Arzneispezialitäten; Leiden 1932, S. 52) nicht < 18—19%_{ig}, fremder P (nach HEUBNER u. STADLER, C. 1914. II. 590) nicht > 0,5%_{ig}, Ca + Mg (Titrierung des Oxalates mit 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. bzw. Fällung als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. Wägung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) nicht < 13%_{ig}. (J. Pharmac. Chim. [8] 23 (128). 641—60. 16/6. 1936. Lüttich [Liège], Univ., u. Gentilly, Etabl. Byla.) DEGENER.

Miguel Derito, Tutocain. (*Analytische Untersuchung.*) Die analyt. Rkk. zur Erkennung des *Tutocains*, zu seiner Unterscheidung von anderen Lokalanästhetica u. zu seiner quantitativen Best. werden besprochen, weiterhin werden kurze Vorschriften für seine Benutzung als Lokalanästheticum gegeben. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 26. 679—92. 763—76. 1936.) WILLSTADT.

Georges Bouilloux, Einige Erkennungsreaktionen des Hexamethylentetramins und des Ammoniaks. Rkk. des $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$: a) In sd. HCl-Lsg. mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_5$ -Pyrazolon (Nd.), Empfindlichkeit 1/100. — b) Mit Br [gelber Nd. von $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{Br}_2$]. — c) Mit ca. 2 Teilen Phenol u. einigen Tropfen A.; 1 Tropfen dieser Lsg. verdunsten lassen, charakterist. Krystalle. — [Nachweis von NH_3 , auch neben $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ u. nicht zu viel CH_3NH_2 , mit 1 Tropfen folgender Lsg. auf Glas über NH_3 -Quelle: 1 g Phenol, 3 ccm 40%_{ig}. H-CHO-Lsg. u. 100 ccm 85—90%_{ig}. A.; Empfindlichkeit = einige hundertstel mg.] — d) Mit sd. Piperonal (Heliotropin) Braun- bis Schwarzfärbung; Empfindlichkeit 1/25000; NH_4 -Salze stören. — e) Trocken mit 2—3 Teilen Phenol vorsichtig erwärmen, Phenol schm. u. löst $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Überschuß verflüchtigt sich, an den Wänden kondensiertes Phenol abwischen, 1 ccm NaOH-Lsg. u. einige Tropfen NaOCl-Lsg. zusetzen, das gelbe, schwammige Rk.-Prod. löst sich mit bräunlichgrüner Farbe; Aminophenole u. Anilin stören. (J. Pharmac. Chim. [8]. 24 (128). 58—64. 16/7. 1936.) DEG.

Philipp Firsching, Hannover, Gefäß mit seitlicher Meßkammer, besonders für pharmazeutische Zwecke. Von der geraden Seitenwandung des Hauptgefäßes zweigt eine Meßkammer mit gerader, senkrecht zur Achse des Hauptgefäßes verlaufender Seitenwandung ab; die Meßkammer füllt sich beim Füllen des Gefäßes, kann aber beim Entleeren des Hauptgefäßes gefüllt bleiben, so daß durch einfaches Auffüllen des Hauptgefäßes die gewünschte Verdünnung zu erzielen ist. (D. R. P. 635 743 Kl. 30g vom 6/11. 1934, ausg. 23/9. 1936.) ALTPETER.

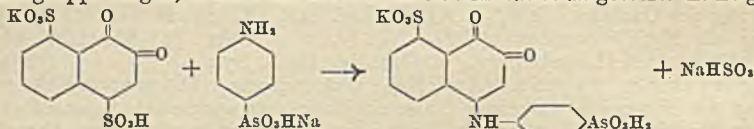
I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: Fritz Boedecker, Berlin-Dahlem, und Heinz Ludwig, Berlin-Tempelhof), Herstellung von Prascodymsalzen oder ihren wässrigen Lösungen, dad. gek., daß man die Pr-Salze von Mono- oder Dioxypolycarbonsäuren, wie Citronen-, Äpfel-, Weinsäure, in Ggw. von W. mit den Alkalisalzen solcher Säuren bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. bis zur Auflsg. versetzt, worauf man die Lsg. zur Trockne bringen oder die komplexen Salze mit in W. l. organ. Lösungsmm. ausfällen kann. — Wss. Lsgg. von 141 g Pr-Citrat (I) u. 112 g Na-Citrat werden w. gemischt u. der gut ausgewaschene Nd in der wss. Lsg.

von 113 g I w. in Lsg. gebracht. Einengen u. Trocknen ergibt 213 g komplexes Salz der Formel $\text{Na}_2[\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2]$ mit 19,9% Pr. 180 g *Pr-Tartrat* u. 350 g I ergaben in 5 l dest. W. eine Lsg. von pH = 6,8, die Pr, Wein- u. Citronensäure im Mol.-Verhältnis 2 : 3 : 4 enthält. Die Verb. sollen *therapeut.* Verwendung finden. (D. R. P. 636 308 Kl. 12 o vom 3/1. 1934, ausg. 15/10. 1936.)

Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung beständiger organischer Ferroverbindungen für therapeutische Zwecke.* Man setzt Verb., welche die nebenst. Gruppe enthalten, bei neutraler oder schwach saurer Rk. mit Ferrosalzen um. Geht man von Ferrisalzen aus, so muß eine hinreichende Menge eines Red.-Mittels vorhanden sein. Für die Umsetzung eignen sich besonders *Ascorbinsäure*, *o-Dioxybenzol*, *Dioxymaleinsäure*, *Phenylketol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ u. dgl., ferner FeCl_2 . (Dän. P. 52 322 vom 16/1. 1936, ausg. 19/10. 1936. D. Prior. 2/2. 1935.)

Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von organischen Arsenverbindungen.* Phenolarsinsäuren werden mit Halogenhydrinen behandelt. Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 218 g *p-Oxyphenylarsinsäure* (I) in 750 ccm 6-n. NaOH mit 132 ccm *Äthylchlorhydrin* 4 Stdn. unter Rückfluß. Beim Aufarbeiten erhält man *p-Oxyäthoxyphenylarsinsäure* (F. 128°), ll. in h. W. u. A., wl. in Bzl. u. Ä. Die o- u. m-Verb. wird in gleicher Weise hergestellt. Aus I u. *Trimethylenchlorhydrin* entsteht *p-Oxypropyloxyphenylarsinsäure* (F. 146°). Die Verb. werden als *Heilmittel* verwendet. (E. P. 444 882 vom 25/7. 1934, ausg. 30/4. 1936.)

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Arsenverbindungen der Naphthochinonreihe.* 1,2-Naphthochinonpolysulfonsäuren, die in 4-Stellung eine Sulfogruppe tragen, werden mit Aminobenzolarsinsäuren umgesetzt. Z. B. gemäß:



Das erhaltene K-Salz läßt sich als Erdalkalisalz (Ca) ausfällen. Die freie Säure kristallisiert aus verd. HCl in orangefoten Nadeln. — Ebenso kann man *4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure* umsetzen, ferner *1,2-Naphthochinon-4,6-disulfonsäure*. *Heilmittel.* (E. P. 451 081 vom 13/12. 1935, ausg. 27/8. 1936. Schwz. Priorr. 15/12. 1934 u. 5/9. 1935. Schwz. P. 183 800 vom 15/12. 1934, ausg. 16/7. 1936.)

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Hg-Verbindungen der Urethanreihe.* Man läßt ein Hg-Salz (Acetat, Propionat, Tartrat, Benzoat, Nicotinat), das neutral oder bas. sein kann, oder HgO in Ggw. von W. oder eines Alkohols auf ein aliph. Urethan einwirken, das mindestens einen Alkylrest an O oder N gebunden enthält. Das Rk.-Prod. kann weiterhin mit einem disubstituierten Xanthin umgesetzt werden. — Z. B. werden 318 Hg-Acetat (I) in W. gel. u. mit 129 *N-Allyl-äthylurethan*, $\text{CH}_2:\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (II), auf dem W.-Bad erhitzt, unter vermindertem Druck zur Trockne gedampft. *N-Allyl-äthylurethanmercuriacetat*, Nadeln, F. 86—87°, ll. in W. Führt man die Rk. anstatt in W. in Methanol aus, so erhält man den entsprechenden Methyläther; hellgelbes Öl, ll. in W. zu einer gegenüber NaOH bei erhöhter Temp. beständigen Lsg. — Die Rk. verläuft in gleicher Weise, wenn man HgO u. Essigsäure an Stelle von I verwendet. — 25,8 II, 43,2 HgO u. 36 *Theophyllin* (III) werden mit W. erhitzt, zur Trockne gedampft. Man erhält die Verb. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$. Aus *N-Allyl-n-propylurethan*, HgO, I u. W. Verb. $\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, feine Nadeln (aus A.), F. 81—82°, ll. in W. Aus 21 dieser Verb. u. 10 III in W. Verb. der Zus. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4$. — Aus *N-Allylisopropylurethan* [Kp. 73—74°; erhältlich aus *Allylamin* (IV) u. *Chlorameisensäureisopropylester*] *N-Allylisopropylurethanmercuriacetat*, Krystalle, F. 91—92°; *entsprechende Theophyllinverb.*, F. 173—175°, wl. in W. — Weiter sind genannt: *N-Allylmethylurethanmercuritartrat*, weißes, hygroskop. Krystallpulver; *O-Allylurethanmercuritartrat*, weißes Krystallpulver, das sich bei 140° zers.; *N-Allyl-äthylurethanmercuribenzoat*, Zers. bei 103—105°; *N-Allyl-äthylurethanmercurinicotinat*, Zers. bei 220—225°; *N-Allyl-äthylurethanmercuritartrat*, Zers. bei 143°; *N-Allyl-äthylurethanmercurinitrat*, weißes Krystallpulver; *N,N-Diallyl-äthylurethanmercuriacetat*, Zers. bei 160—164°; *N-Allyl-äthylurethanmercuripropionat*, hygroskop. Öl; *N-Allyl-n-butylurethanmercuriacetat*, weißes Krystallpulver; *N-Allylisoamylurethanmercuriacetat*, hellgelbes Öl. — An bisher

nicht beschriebenen Ausgangsstoffen sind noch genannt: *N-Allyl-n-butylurethan*, Kp.₃ 86° (aus IV u. *Chlorameisensäure-n-butylester*); *N-Allylämoamylurethan*, Kp.₃ 94 bis 96° (aus IV u. *Chlorameisensäureisoamylester*); *N,N-Diallylurethan*, Kp.₃ 61—62° (aus *Diallylamin* u. *Chlorameisensäureäthylester*). — *Diuret. u. antisept. Wrkg. bei guter Verträglichkeit.* (E. P. 447 405 vom 9/11. 1934, ausg. 18/6. 1936.) DONLE.

S. A. „La Sintetica“, *Fabrica Prodotti Farmaceutici*, Chiasso, Schweiz, *Herstellung von basischem Wismutsebacinat* durch Umsetzung überschüssiger *Sebacinsäure* (I) bei 190—230° mit einer Bi-Verb., die dabei den Rest BiO an die I abgibt, u. Entfernung des Überschusses an I mit einem Lösungsm. Das aus 140 g I u. 46,6 g Bi-Trioxyd (oder entsprechenden Mengen -Hydroxyd, -Carbonat oder -Subcarbonat) erhaltene weiße Pulver ist unl. in W., A. u. Ä., l. in höheren Fettsäuren, besonders in der Wärme. Es dient für *therapeut. Zwecke.* (Schwz. P. 184 723 vom 21/8. 1935, ausg. 17/8. 1936.) DONAT.

S. A. „La Sintetica“, *Fabrica Prodotti Farmaceutici*, Chiasso, Schweiz, *Herstellung von basischem Wismutadipinat.* Vgl. Schwz. P. 184 723; vorst. Ref. Nachzutragen ist, daß in gleicher Weise, z. B. aus 123 g *Adipinsäure*, das genannte Adipinat entsteht, das auch die gleichen Eigg. besitzt. (Schwz. P. 184 724 vom 21/8. 1935, ausg. 1/9. 1936.) DONAT.

Winthrop Chemical Co. Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Heinrich Jensch**, Frankfurt a. M., *Chinolinverbindungen* der nebenst. Zus., worin X = H oder Methyl, R = Alkylen mit wenigstens 2 C-Atomen. — Aus 7 g *4,6-Diaminochinaldin* (I) in 30 cm A. u. 3,5 *Äthylbromid*, 3 Stdn. 150° eine Verb., sintert bei 300°, bildet ein in W. l. Hydrochlorid. — Aus I u. *Trimethylenbromid* (II) eine Verb., bei der R = —CH₂·CH₂·CH₂—, zers. sich bei 115°. — Aus I u. *Epichlorhydrin* eine Verb. mit R = —CH₂·CH(OH)·CH₂—, zers. sich bei 289°. — Aus *4,8-Diaminochinaldin* u. II eine Verb., F. 145° (zers.). — Die Verbb. haben trypanocide u. baktericide Wrkg. (A. P. 2 050 971 vom 28/5. 1935, ausg. 11/8. 1936. D. Prior. 28/9. 1933.) ALTPETER.

Chemisch-Pharmazeutische A.-G. Bad Homburg (Erfinder: **Erwin Kohlstädt**), Frankfurt a. M., *Chinin- bzw. Chinidinsalze bzw. deren Lösungen* durch Rk. mit *Glutaminsäure* (I) oder *Asparaginsäure* (II) in molekularem Verhältnis. Salz aus *Chinin* (III) u. I, F. 127°, in W. zu 20% l., — aus III u. II, F. 178°, in W. zu 35% l., — aus *Chinin* u. II, F. 127°. (D. R. P. 687 261 Kl. 12 p vom 15/2. 1935, ausg. 27/10. 1936.) ALTPETER.

* **Research Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert R. Williams**, Roselle, und **Robert E. Waterman**, Orange, N. J., V. St. A., *Vitaminbereitung.* Man adsorbiert das Vitamin aus einer wss., z. B. alkoh., Lsg. auf Fullererde u. eluiert es hieraus bei 80—100° in saurer Lsg. mittels eines Salzes einer mehrwertigen organ. N-Base (*stark bas. Diamine, Coffein, bas. Alkaloide von höherem Mol.-Gew., wie Strychnin, Chinin, Brucin, bas. Farbstoffe, wie Bismarckbraun, Guanidine*). — Z. B. werden 100 kg Reis- kleie bei gewöhnlicher Temp. mit 20%ig. A., dessen p_H durch Zusatz von H₂SO₄ auf 4,5 gestellt wurde, erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wird 10 Stdn. mit 3 kg engl. Fullererde gerührt, diese abgetrennt, 3-mal mit je 10 l W. gewaschen, in 15 l sd. W., das je Liter 50 g Chininbisulfat u. genügend Säure enthält, um kongosauer zu reagieren, verteilt, 15 Min. unter Rühren gekocht, filtriert, abermals in 10 l, dann nochmals in 5 l Chininsulfatlg. gekocht. Die vereinigten Extrakte werden abgekühlt, mit Ba(OH)₂ neutralisiert, nach Abtrennung des Chinins auf p_H = 6 gebracht, bei Temp. bis 40° auf 10 l eingedampft, noch einmal mit Ba(OH)₂ behandelt, auf geringes Vol. eingedampft. (A. P. 2 049 988 vom 27/9. 1932, ausg. 4/8. 1936.) DONLE.

* **Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin, *Herstellung ungesättigter Pregnanolone und Pregnandione.* Man setzt ein gesätt. Pregnanon, das in 3-Stellung einen Substituenten hat, mit Halogen um u. spaltet aus der monohalogenierten Verb. Halogenwasserstoff ab. (Belg. P. 411 249 vom 12/9. 1935, ausg. 11/2. 1936. D. Prior. 12. u. 15/9. u. 31/10. 1934.) DONLE.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Gewinnung östruserregender Stoffe.* In weiterer Ausbildg. des Verf. des Hauptpatents wird die Exaktion von Pflanzen der Gattung *butea superba* mit W. oder wss. organ. Lösungsmm., wie Aceton oder A., vorgenommen. Man erhält erhöhte Ausbeuten. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die nach den Verff. des vorliegenden u. des Hauptpatents gewonnenen Extrakte u. a. große Mengen Zucker u. zuckerähnliche Stoffe enthalten. Diese werden entfernt, indem man 1. die

nach dem Abdampfen des Lösungsm. verbleibenden Extraktückstände mit solchen, mit W. mischbaren Lösungsm. behandelt, die die östrogenen Stoffe, nicht aber die Zucker lösen, oder 2. die östrogenen Stoffe aus ihren wss. Lsgg. mit geeigneten Salzen aussalzt, wobei die Zucker in Lsg. bleiben, oder 3. die Maßnahmen 1. u. 2. gemeinsam anwendet. — Zur Entfernung von Saponinen werden die Extrakte mit Ä., Äthylacetat u. dgl., in welchen nur die östrogenen Stoffe l. sind, behandelt. — Wenn man die die wirksamen Bestandteile enthaltenden Prodd. zwischen wss. A. u. Bzl. verteilt, gehen die östrogenen Stoffe — im Gegensatz zu Follikelhormon — nicht in das Bzl., sondern in die wss. Lsg. Man kann auf diese Weise eine weitere Reinigung bewirken. — Z. B. werden 55 kg frisch zerkleinerter Knollen von *butea superba* mit h. W. extrahiert, die wss. Lsg. filtriert, auf Sirupkonsistenz eingedampft, in 2 Hälften geteilt, deren eine beim Eindampfen zur Trockne 2,7 kg eines Prod. liefert, das 1100000 Ratteneinheiten (400 Einheiten/g) enthält. Zu der anderen Hälfte gibt man einen großen Überschuß an Methanol (I); der zuckerhaltige Nd. wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand in I aufgenommen, filtriert, zur Trockne eingedampft. 700 g eines Prod., das gleichfalls 1100000 Einheiten (1550/g) enthält. — Man nimmt in W. auf, salzt mittels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., wobei Zucker u. dgl. in Lsg. bleiben, filtriert, wäscht mit etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., löst in Methanol, filtriert, dampft zur Trockne. 115 g eines Prod., das 1000000 Einheiten (8700/g) enthält. — Man löst in wenig I, neutralisiert die saure Lsg., wobei ein geringer Nd. an Verunreinigungen ausfällt, filtriert, fällt mehrmals mit Ä., dampft das Filtrat ein. 20 g eines Prod., das 100000 Einheiten (50000/g) enthält. Die abgeschiedenen Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Saponinen. — 5 g des Prod. werden in A. gel., die Lsg. mit W. bis auf einen A.-Geh. von 70% verd., mehrmals mit Bzl. extrahiert. Die alkoh.-wss. Anteile werden vereinigt, eingedampft. 1,8 g eines Prod., das 130000 Einheiten/g enthält; es krystallisiert aus A. in weißen Nadeln, F. 272—276°. Seine physiolog. Wirksamkeit entspricht bei subcutaner Anwendung ca. 10000000 internationalen Einheiten/g oder 6000000 Mäuseeinheiten, bei peroraler Anwendung ca. 2000000 Mäuseeinheiten, d. h., sie ist 20—30-mal größer als die von Follikelhormon, von dem es sich auch chem., vor allem durch seine Empfindlichkeit gegenüber starken Säuren u. Alkalien, unterscheidet. Es wurde festgestellt, daß das Molekül mehrere OH-Gruppen enthält. (E. P. 453 583 vom 6/12. 1934, ausg. 15/10. 1936. Zus. zu E. P. 437 051; C. 1936. I. 5572.) DONLE.

Produits Roche (Sté. Ame.), Forest-Brüssel, Belgien, *Injizierbare und haltbare Zubereitungen von Hypophysenhormonen*. Die abgetrennten Hormone oder die trockenen, wasserlöslichen Extrakte, die das Hormon in feinverteilterm Zustand enthalten, werden in Ölen suspendiert, die Suspensionen sterilisiert. (Belg. P. 411 355 vom 20/9. 1935, ausg. 11/2. 1936. D. Prior. 27/10. 1934.) DONLE.

F. V. Holmboe und **Rogalands Fellessalg**, Stavanger, Norwegen (Erfinder: **F. V. Holmboe**), *Haltbares hormonreiches Nahrungsmittel*. Fein zerkleinerte Schweinemagen werden mit Fleisch, Gewürz usw. versetzt. Z. B. gibt man zu gemahlener rohen Schweinemagen 25% Kochfleisch u. das erforderliche Gewürz u. verarbeitet diese M. auf Rauchwurst. Diese stellt dann ein vorbeugendes u. heilendes Mittel gegen *perniciöse Anämie* dar. (N. P. 57 018 vom 12/2. 1936, ausg. 14/9. 1936.) DREWS.

Günter Drath, Erkennung und Nachweis der gegen Haut- und Haarkrankheiten verwendeten Arzneimittel. Halle: Akad. Verlag 1936. (148 S.). gr. 8° = Beiträge zur pharmaz. Analyse. H. 2. M. 4.60.

James Tyler Kent, Repertorium der homöopathischen Arzneimittellehre (Repertory of the homoeopathic materia medica, dt.). Dt. Übers. v. **WILLY ERBE**, unter Berücks. d. 4. amerik. Ausg. — Stuttgart-Leipzig: Hippokrates-Verl. 1937. (XXIII, 1419 S.). 4°. M. 135.—

P. C. de Leeuw, Pharmaceutische gids voor chemicaliën, drogerijen en geneesmiddelen. 3e, verm. dr. Enschedé: Bronsema's Drukkerij 1936. (160 S.). 8°. fl. 3.00.

G. Analyse. Laboratorium.

L. M. Batuner, *Diagramme für technologische Berechnungen und ihre Anwendung*. Die Verwendung von Nomogrammen für die Berechnung des Auswaschens von Ndd., des Dekantierens, des Trocknens von Luft mit H_2SO_4 nach dem Gegenstromprinzip, der Leistung von Verdampfapparaten, der Gewichtsverhältnisse von W. u. Gas in Füllkörper-Kühltürmen, von Dissoziationskonstanten, des Inhalts von zylindr. Gefäßen,

der Zus. u. des F. von Hochofenschlacken, von Mischungen etc. wird gezeigt. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 13. 855—64. Juli 1936.) BAYER.

W. A. Manuel, *Ein neues Aufzeichnungsformblatt für qualitative Analyse*. Auf dem vorgezeichneten Blatt sind alle Einzelmaßnahmen als ausgeführt zu vermerken, es ist Raum gelassen für die Beschreibung der beobachteten Eigg. von Ndd. u. Lsgg. (J. chem. Educat. 13. 427. Sept. 1936. Delaware, Ohio, Wesleyan Univ.) R. K. MÜLLER.

R. A. Hull, *Ein Manometer mit kleinem Inhalt*. Zur Messung kleiner Vol.-Änderungen eines Gases, die als Druckänderungen gemessen werden sollen, braucht man ein Manometer mit möglichst kleinem Vol. Als zweckmäßig hat sich ein U-Rohr mit sehr kleiner Bohrung u. Tetralin als manometr. Fl. erwiesen. Die Schenkel des U-Rohres können einen weiten Winkel miteinander bilden zur Vergrößerung der Empfindlichkeit. (J. sci. Instruments 13. 165—66. Mai 1936. Oxford, Clarendon Lab.) WOECKEL.

W. H. Keesom und B. G. Dammers, *Über die Konstruktion von Platinthermometern und die Bestimmung ihrer Fixpunkte*. Auszug einer in C. 1936. I. 4597 ausführlich referierten, gleichnamigen Veröffentlichung der Vff. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 38. 958. 1935.) WOIŦINEK.

W. H. Keesom und B. G. Dammers, *Vergleich einiger Platinthermometer mit dem Heliumthermometer zwischen 0 und —183°*. (Vgl. vorst. Ref.) Auszug einer in C. 1936. I. 4597 ausführlich referierten, gleichnamigen Veröffentlichung der Vff. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 38. 959. 1935.) WOIŦINEK.

Fritz Meyer, *Ein einfaches Thermobarometer zur Umrechnung der Gasvolumina auf Normalumstände*. (Arbeitsphysiol. 9. 14—15. Köln, Med. Klin. Lindenburg, Univ.) PFLÜCKE.

I. Amdur, *Eine Metall-Öldiffusionspumpe — Typ mit mehreren Saugansätzen*. Es wird eine Metall-Öldiffusionspumpe mit mehreren Saugansätzen beschrieben. Bei einem maximalen Vorvakuum von 0,03 mm ist die Saugeschwindigkeit 250 l pro Sekunde. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 395—96. Okt. 1936. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) GOTTFRIED.

I. A. Balinkin, *Verschiebbarer Träger und Ständer für Bunsenbrenner*. Man kann auf das Rohr des Bunsenbrenners eine Muffe aufsetzen, an der — mittels einer Schraube in beliebiger Höhe feststellbar — ein über dem Bunsenbrenner befindlicher Tragring befestigt ist. In umgekehrter Anordnung kann der Tragring auch dazu benutzt werden, den Bunsenbrenner höherzustellen. (J. chem. Educat. 13. 414. Sept. 1936. Cincinnati, Ohio, Univ.) R. K. MÜLLER.

—, *Vorrichtung für Dialyse, Elektrodialyse, Osmose, Elektroosmose, Filtration und Elektrofiltration*. Die Uni-Apparatur der MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT M. B. H., Göttingen, besteht aus Rundglaskammern mit geschliffenen Seitenwänden, zwischen denen Membranen eingespannt werden. Durch eine Haltevorr. werden die einzelnen Kammern auf einem festen Gestell zusammengehalten; Anschlußklemmen für die Elektrodialyse, Elektroosmose u. Elektrofiltration sind vorgesehen. Durch Zusammenbau (Baukastenprinzip) kann das Gerät für sämtliche in der Überschrift genannten Arbeiten eingerichtet werden. (Chemiker-Ztg. 60. 767. 16/9. 1936.) GOLDBACH.

Clyde R. Johnson, *Eine Zentrifugenzusatzvorrichtung zum Trocknen von Kry stallen*. Die beschriebene Vorr. besteht aus zwei ineinander passenden Bechern aus Pt mit einem Deckel, der genau auf den äußeren Becher paßt. Dieser weist ungefähr in halber Höhe einen Absatz auf, auf dem der innere Becher mit seinem Siebboden aufsitzt. Der äußere Becher paßt in einen Al-Block u. kann mit dessen Hilfe in eine Zentrifugenhülse normaler Größe eingesetzt werden u. ist so vor Ausbeulungen, die durch das Zentrifugieren bei hoher Geschwindigkeit hervorgerufen werden könnten, geschützt. Mit Hilfe der Vorr. können bei einer Umdrehungszahl von 1500—2000/Min. Krystallmengen bis zu 50 g in 10 Min. wirksam von der Mutterlauge getrennt werden. Für viele Zwecke kann das teure Pt, aus dem die Becher gefertigt sind, durch platiniertes oder verchromtes Material oder durch Ni, Porzellan oder Quarz ersetzt werden. (Chemist-Analyst 25. 70. Juli 1936. Princeton, N. J.) WOECKEL.

L. F. Curtis, *Zange zum Arbeiten mit radioaktiven Substanzen*. Es wird eine Zango beschrieben zum Arbeiten mit radioakt. Substanzen, die es verhindert, daß der Experimentator von schädlicher Strahlung getroffen wird. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 393—94. Okt. 1936. Washington, Nat. Bur. of Standards.) GOTTFRIED.

Josef Zahradniček, *Messung der Radioaktivität mittels Drehwaage, Elektrometer und Photozelle*. In Fortsetzung früherer Arbeiten auf diesem Gebiete (vgl. C. 1930. II. 94. 1931. II. 1246. 2184) untersucht Vf. die Einw. radioakt. Substanzen auf die Dreh-

waage, das Elektrometer u. die Photozelle vom Standpunkt des Gesetzes der Erhaltung der Energie. Die drei Methoden werden kurz skizziert. Mit der Drehwaage, sowie mit der Photozelle wird E bzw. m , mit dem Elektrometer λE bzw. λm bestimmt; hierbei bedeutet E die Energie, m die M. u. λ die Zerfallskonstante der radioakt. Substanz. Für Laboratoriumsmessungen (durch Vergleich mit einem Standardpräparat) erweist sich die mit dem Elektrometer arbeitende Ionisationsmethode als die geeignetste. (Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk 1936. Nr. 226. 15—23. März. Brünn, Physikal. Inst. der Masaryk-Univ.) G. LÖFFLER.

R. Breckpot, *Ein Bogenstativ für spektralanalytische Reihenbestimmungen*. Das Stativ ist so eingerichtet, daß mit den Elektroden u. den Elektrodenhaltern nach jeder Aufnahme zugleich auch die vorderen Teile der waagerechten Arme des Stativs, auf denen sich Metalloxyd niedergeschlagen hat, abgenommen werden können. (Bull. Soc. chim. Belgique 45. 375—78. Juni 1936. Löwen [Louvain], Belgien, Univ., Lab. f. Spektralanalyse.) WINKLER.

J. W. McBain, T. F. Ford und G. F. Mills, *Eine vereinfachte und verbesserte Flüssigkeitskammer für Interferometer*. Für das ZEISS-Fl.-Interferometer geben Vff. eine Fl.-Kammer an, in der auch geringe Probemengen u. konz. Lsgg., die durch Verdunsten ihre Refraktion stark ändern, untersucht werden können. Die Kammer besteht aus einem Ag-Block $24 \times 30 \times 97$ mm. Dieser Block ist längs zweimal durchbohrt. Senkrecht zu diesen Bohrungen sind jeweils 2 Kanäle zum Füllen der Kammern gebohrt. Die beiden Bohrungen werden durch 2 ausgewählte Mikroskopdeckgläser geschlossen. Zur Füllung der Kammern genügen 2,5 ccm. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 341—42. Sept. 1936. Calif., USA., Stanford Univ., Dept. Chem.) WINKLER.

A. Faure und Pallu, *Das Photodensimeter S. N. P.* Beschreibung des photoelektr. Photodensimeters S. N. P. Einzelheiten, Abbildung, Schaltungsskizze usw. im Original. Anwendung, z. B. auf colorimetr. Messung von Farbstofflsgg., Best. von Pb mit Dihizon nach CHETEL u. PIGEAUD (vgl. C. 1936. I. 4189) u. Best. des Gerbstoffes in Weiß- u. Rotwein. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 393—401. Juli/Aug. 1936.) GROSZFELD.

J. S. Preston, *Die Selenpersperrschichtphotozelle: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung in der Photometrie*. Vff. gibt eine Übersicht über die Wrkg.-Weise der Selenpersperrschichtphotozellen u. zeigt die Fehlerquellen auf, die bei derartigen Zellen auftreten können. Zwei in dem National Physical Laboratory angewandte Herst.-Methoden werden beschrieben. Sie sind den allgemein üblichen Methoden im Prinzip gleich. Zellen verschiedener Herkunft werden miteinander verglichen. (J. Instn. electr. Engr. 79. 424—33. Okt. 1936. National Physical Lab.) BRUNKE.

W. S. Gilfoil, *Der einfachste elektrometrische Titrationsapparat*. Vff. vereinfacht den von HILDEBRAND (J. Amer. chem. Soc. 35 [1913]. 847) angegebenen App. für elektrometr. Titrations, bei dem an die Stelle des teuren kalibrierten Potentiometers ein Voltmeter gesetzt ist, weiter dadurch, daß er durch Anbringung einer Umschaltvorr. das Voltmeter überfl. macht u. ein einziges MeBinstrument einmal als Nullgalvanometer u. einmal als Voltmeter zur Messung der an einem einfachen Radiopotentiometer abgegriffenen EMK. benutzt. (Chemist-Analyst 25. 65—66. Juli 1936. Lake Providence, La.) WOECKEL.

Shōichirō Saitō, *Differentialapparat zur elektrometrischen Titration*. Der App. besteht in der Hauptsache aus einer Differentialelektrode u. einem Differentialgalvanometer mit hohen Widerständen. Damit wird in vielen Fällen der Polarisierungseffekt ausgeschaltet oder vermindert. Die Analysenfehler betragen in den schwierigsten Fällen $\pm 1\%$. Der App. ist verwendbar zur Trennung oder stufenweisen Neutralisation von Säuren u. Basen, zu Fällungs- u. Oxydations-Red.-Rkk. Nähere Einzelheiten folgen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 28. Nr. 617/21; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 15. 5. Febr. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

W. S. Syrokomy und V. V. Stiepin, *Neue Oxydations-Reduktionsindikatoren*. I. *Phenylanthranilsäure (o-Diphenylamin-carbonsäure)*. Vff. bestimmten das mol. Oxydationspotential der Phenylanthranilsäure nach der Methode von WALDEN, HAMMETT u. CHAPMAN (C. 1933. II. 2707) zu 1,08 V (bezogen auf die H₂-Elektrode). Zur Anwendung gelangen 3—5 Tropfen der 0,005-mol. Lsg. des Na-Salzes; der Umschlag von farblos zu rosa oder rosaviolett ist scharf u. umkehrbar. Der Indikatorfehler kann vernachlässigt werden. Der Indicator ist für Titrations mit K₂Cr₂O₇, Ce(SeO₄)₂ u. KMnO₄ in gleicher Weise verwendbar. Bei der Best. des Fe⁺⁺ ist H₃PO₄-Zusatz nicht erforderlich. Die V-Best. gibt übereinstimmende Werte mit der klass. gravimetr. u. der Methode nach WALDEN, HAMMETT u. EDMONDS (C. 1934. I. 3241). (J. Amer.

chem. Soc. 58. 928—29. 5/6. 1936. Jekaterinburg [Swerdlowsk], USSR., Ural-Inst. d. Eisenmetalle.) ECKSTEIN.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Arnoldo Ruspini, *Einführung in die qualitative Mikroanalyse*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 3818.) Tüpfelrkk., ihre Technik u. Anwendung. Beispiele: Nachweis von Ag mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, von Cu mit Rubeansäure, von Pb mit Dithizon, von Cr mit Diphenylcarbazid, von $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ u. SCN' nebeneinander (SCHAPOWALENKO, C. 1930. II. 588), von Sulfiden mit $\text{N}_3\text{Na} + \text{J}_2$. (Chemia 10. 286—96. März 1936.) R. K. MÜLLER.

W. J. Petraschenj, *Neue Methoden zur Analyse der Kationen der III. und II. Gruppe in Gegenwart von Phosphation*. Vf. gibt in Tabellenform 2 Analysengänge an; bei dem ersten Verf. wird als Oxydationsmittel nach Verreiben des H_2S $\text{NaOH} + \text{Br}$, beim zweiten $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ verwandt. Die entstandenen Ndd. — MnO_2 , Phosphate oder Carbonate von Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Fe u. Zn bzw. MnO_2 , Phosphate oder Hydroxyde von Mg, Ca, Sr, Ba u. Fe — werden k. mit verdünnter Essigsäure, die etwas Na_2HPO_4 enthält, behandelt. Der Zusatz des Na_2HPO_4 hat den Zweck, das Lösen der Ndd. von Fe u. Al in Eg. zu verhindern. Einzelheiten im Original. (Z. analyt. Chem. 106. 241 bis 243. 1936. Nowotscherkassk, U. S. S. R., Industrie-Inst.) ECKSTEIN.

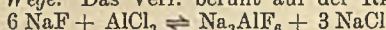
Z. Karaoglanov, *Ursachen der Verunreinigung von Niederschlägen. I. Fällungsvorgänge, an denen sich Bariumverbindungen beteiligen*. Eingehende Unters. u. die dabei festgestellten Tatsachen führen zu nachstehenden Folgerungen: 1. Reines BaSO_4 zeigt keine Neigung zur Bldg. komplexer Verbb. mit den Salzen des K, Na, Fe (3) usw. 2. Seine Fähigkeit, andere Stoffe zu adsorbieren, ist sehr schwach. 3. Seine W.-Löslichkeit ist sehr gering. 4. Die Ursache der häufigen Unstimmigkeiten der SO_4'' -Bestst. als BaSO_4 liegt nicht in den Eig. des BaSO_4 selbst, sondern in den chem. Vorgängen, bei denen es entsteht. 5. In Ggw. von HNO_3 , NO_3 oder viel HCl erhält man negative Fehler, dagegen positive in Ggw. von KCl oder FeCl_3 . 6. Von großer Wichtigkeit ist die Fällungsdauer. Die Fehler sind am geringsten bei möglichst langer Fällungsdauer. Einfluß der Temp., der Ggw. anderer Kationen s. Original. Sollen sekundäre Vorgänge vermieden werden, die gleichzeitig vom Fällungsmittel u. der zu fallenden Substanz verursacht werden, so muß die Fällung bei unendlicher Verdünnung geschehen. Die langsame Fällung ist dagegen überflüssig, wenn keine sekundären Vorgänge zu erwarten sind. 7. Die Zus. des BaSO_4 ist je nach den Vers.-Bedingungen verschieden. 8. Beim Fällen des CrO_4'' als BaCrO_4 zeigten sich keine sekundären Vorgänge. Im allgemeinen ist die Verunreinigung des BaCrO_4 -Nd. geringer als die des BaSO_4 . 9. Theorien zur Erklärung der Verunreinigungen. — Weitere Einzelheiten u. Tabellen der Vers.-Ergebnisse im Original. (Z. analyt. Chem. 106. 129—46. 1936. Sofia, Univ.) ECKSTEIN.

Z. Karaoglanov, *Ursachen für die Verunreinigung von Niederschlägen. II. Fällungsvorgänge, an denen sich Bleiverbindungen beteiligen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die PbSO_4 -Fällungen zeigen mit den BaSO_4 -Fällungen das Gemeinsame, daß K' u. Fe'' in beiden Fällen sekundäre Vorgänge bedingen, Na' , NH_4' , Mg'' , Cu'' usw. aber nicht. Dagegen bedingen $\text{CH}_3\text{COO}'$ u. NO_3' beim PbSO_4 keine sekundären Vorgänge, sondern nur CNS' , Cl' , Br' u. J' , während beim Fällen des BaSO_4 fast alle Anionen sekundäre Vorgänge bedingen, am stärksten NO_3' . — Die Vorgänge, die bei der Wechselwrkg. zwischen Pb'' u. CrO_4'' unter verschiedenen Bedingungen verlaufen, sind ähnlich denen zwischen Pb'' u. SO_4'' . — Bei der Wechselwrkg. zwischen PbBr_2 oder PbCl_2 einerseits u. KCl, HCl, KJ oder KBr andererseits fallen Ndd. aus, die fast immer 2 Halogene enthalten. — Beim Fällen von PbBr_2 mit Na_2S in Ggw. von HBr erhält man Ndd., die gleichzeitig PbS u. $(\text{PbBr})_2\text{S}$ enthalten. Ebenso ergaben Fällungen von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit Halogenen verschieden zusammengesetzte Ndd. — Die Tatsache, daß die Zahl der sekundären Fällungsvorgänge bei Pb-Fällungen beträchtlich ist, führt Vf. auf die Schwerlöslichkeit mehrerer Pb-Verbb. zurück. Der Mechanismus der Fällungsvorgänge unter Berücksichtigung der Löslichkeit, elektr. Leitfähigkeit u. der Ionenzus. wird an Hand von Tabellen dargelegt. Einzelheiten im Original. (Z. analyt. Chem. 106. 262—72. 1936. Sofia, Univ.) ECKSTEIN.

Shizo Hirano, *Schwefelbestimmung in löslichen Sulfiden durch photometrische Titration*. Die S-Best. kann in der neutralen Lsg. (Phenolphthalein!) mit 0,01- oder 0,001-n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 - oder BiCl_3 -Lsg. erfolgen. Die Titration nimmt man in Ggw. eines Schutzkoll. vor; die Lsg. färbt sich während der Titration dunkel bis schwarz.

Der Endpunkt wird mit einer photoelektr. Zelle u. Zeiger galvanometer festgestellt. Die Fl. wird mit fl. Paraffin überschichtet. H_2S darf während der Titration nicht verlorengelassen. Zahlreiche Beleganalysen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 88. 598 B—601 B. Okt. 1935. Tokyo, Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

J. Harms und G. Jander, *Die Bestimmung des Fluors bis herab zu kleinsten Mengen auf konduktometrischem Wege*. Das Verf. beruht auf der Rk.:



Die Titration erfolgt in 30% A. enthaltender, 0,1—0,01-n. essigsaurer Lsg., die mit der gleichen bis doppelten Menge Na-Acetat versetzt wird. Die $AlCl_3$ -Lsg. ($2,057 \cdot 10^{-2}$ -mol.) läßt man nach erreichter Konstanz der Anfangsleitfähigkeit aus einer 5-cm-Mikrobürette unter Rühren zufließen. Nach jedem Reagenszusatz wird der Zeigerausschlag abgelesen u. in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagenzmenge graph. aufgezeichnet. Erfassungsgrenze bis 2,5 mg F herab. — Für noch kleinere F-Mengen wurden kleinere Leitfähigkeitsgefäße verwandt, mit denen man F-Mengen bis zu 12γ F herab bestimmen kann. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} u. SiO_2 stören nicht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 315—19. Juni 1936. Greifswald, Univ.) ECKSTEIN.

A. A. Wassiljew, *Die Bestimmung von Fluor in Gegenwart von Beryllium*. Durch Bldg. von Komplexen wird die Best. von F in Ggw. von Be gestört. Die Trennung der beiden Elemente gelingt jedoch durch Schmelzen mit $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ (1:2) u. Behandlung der Schmelze mit W., wobei das gesamte F in den Auszug geht, während Be im Rückstand verbleibt, vermutlich in Form von unl. bas. Carbonaten. In der Lsg. wird F als $PbFCl$ bestimmt. Bei Best. des F in unl. Be-Fluoriden muß man dem Gemisch von K_2CO_3 u. Na_2CO_3 etwas Quarzsand zusetzen. In den wss. Auszügen aus der Schmelze kann Be mit Chinalizarin entweder überhaupt nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimičeskij Šurnal. Sser. B. Šurnal prikladnoi Chimii] 9. 943—45. 1936.) R. K. Mf.

P. Spacu, *Elektrometrische Methode zur Bestimmung von Jodaten durch Thiosulfat*. Das Jodat wird durch Säure nach $JO_3' + 5 J' + 6 H^+ \rightarrow 3 J_2 + 3 H_2O$ zers. u. das entstehende J_2 mit Thiosulfat titriert. Bei Verwendung eines Pt-Drahtes als Indicator-elektrode u. einer Kalomelvergleichselektrode ist am Ende der Titration ein deutlicher Potentialsprung festzustellen. Die Methode ist als Mikromethode anwendbar. (Bul. Soc. Științe Cluj 8. 399—404. 1936. Lab. de Chim. anorgan. et analyt. de l'Univ. de Cluj. [Orig.: frz.]) WEINGARTENER.

E. J. King und J. L. Watson, *Salze der Silicomolybdänsäure mit organischen Basen: Die gravimetrische Bestimmung von geringen Mengen Siliciumdioxyd als Pyramidon-Silicomolybdat*. In Analogie zu den Arbeiten von BERTRAND (Bull. Soc. chim. France 21 [1899]. 434) u. von JAVILLIER (Bull. Sci. pharmacol. 19 [1912]. 70), die die Salze der Silicowolframsäure mit Alkaloiden u. anderen organ. Basen untersuchten, stellten Vff. die Salze der Silicomolybdänsäure mit Pyramidon, Pyridin, Chinolin, Coniin, Chinin, Strychnin u. Brucin her in der Absicht, das gegenüber dem SiO_2 -Gewicht erheblich höhere Gewicht der Salze bei einer mikrogravimetr. SiO_2 -Best. auszunutzen. Mit Ausnahme des Pyramidon- u. des Pyridinsalzes waren die anderen Salze alle durch Salze der organ. Base mit Molybdänsäure verunreinigt u. von den beiden erstgenannten eignet sich auch nur das des Pyramidons für eine quantitative Best. 1 Teil SiO_2 entspricht ca. 44 Teilen der gelben, in grünlichblau übergehenden Salzfallung, deren Zus. wahrscheinlich durch die Formel gekennzeichnet ist: $(C_{13}H_{17}N_3O)_3 \cdot H_8Si(Mo_2O_7)_6 \cdot 6 H_2O$. Das Verf. wurde an Na-Silicatlsgg. mit bekanntem SiO_2 -Geh. geprüft. Die einzelnen Proben enthielten 0,25—3,0 mg SiO_2 . Zu den Probelsgg., die jeweils ein Vol. von 100 ccm aufwiesen, wurden 5 ccm 5%ig. Ammoniummolybdatlsg. u. 2,5 ccm 10-n. H_2SO_4 gegeben. Das Gemisch wurde 5 Min. auf dem W.-Bad erhitzt u. nach dem Abkühlen mit 3 ccm 0,1-molarer Pyramidonslg. versetzt. Nach dem Absitzenlassen wurde der Nd. durch einen mit einem Papierfilter beschickten Mikro-Glasfiltertrichter filtriert, mit eiskalter 0,1-n. HCl gewaschen, $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 60—70° getrocknet u. gewogen. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist befriedigend, auch bei der SiO_2 -Best. in tier. Geweben, wie Vergleichsbest. mit zwei anderen Methoden zeigten. (Mikrochemie 20 (N. F. 14). 49—56. 1936. Toronto, Canada, Univ., Dept. of Med. Res.) WOECKEL.

M. W. Gapschenko und O. G. Scheinziss, *Die mikrochemische Magnesiumbestimmung mittels Orthooxychinolin*. Zur mkr.-chem. Best. von Mg mit o-Oxychinolin wird ein Tropfen der zu prüfenden Lsg. auf den Objektträger gebracht, mit einem Tropfen 10%ig. Lsg. von citronensaurem Natrium (oder Seignettesalz) in 2-n. Lauge (zur Verhinderung der Ausfällung von Schwermetallen) versetzt, mit NH_3 behandelt

u. darauf ein Tropfen Reagens (5⁰/₁₀ig. alkoh. o-Oxychinolinlg.) zugegeben. Der zuerst ausfallende gelbgrüne, feine, amorphe Nd. bildet langsam ovale Sphäroide u. sechsseitige längliche Plättchen, die weiter in Kreuze u. Rosetten mit länglichen Blättchen übergehen. Die Beobachtung wird am besten bei 200—300-facher Vergrößerung ausgeführt; der bei 100—105⁰ getrocknete Nd. besteht aus $Mg(C_6H_5NO)_2 \cdot 2 H_2O$. Die besten Resultate werden bei Lsgg. mit 0,5—0,05% Mg erhalten; die Empfindlichkeit der Rk. beträgt 0,03—0,04 γ ; Krystallgröße 50—70 μ . Bei Ggw. von Zn, Cu u. Cd müssen diese Elemente zuerst mit o-Oxychinolin in essigsaurer Lsg. gefällt werden, u. dann das Filtrat wie oben angegeben verarbeitet werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitschovs Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 541—43. 1936. Odessa, Staatsuniv.)

V. FÜNER.

S. S. Muchina, *Die Anwendung der Quecksilberkathode und von Oxychinolin zur Bestimmung von Aluminium in Eisenlegierungen.* Zur Best. von Al in Stahl wird wie folgt verfahren: 0,5 g der Stahlprobe werden in 20 ccm 10⁰/₁₀ig. H₂SO₄-Lsg. u. 10 ccm konz. HCl gel., mit HNO₃ oxydiert, bis zum Auftreten von SO₂-Dämpfen eingedampft, mit 50—70 ccm h. W. behandelt u. filtriert. Aus dem Nd. wurde SiO₂ entfernt, der Rest mit KHSO₄ geschmolzen, eingelaugt u. die Lsg. zum Hauptfiltrat gegeben. Die auf 70 ccm eingedampfte Lsg. wurde der Elektrolyse mit Hg-Kathode unterworfen (Prüfung mit rotem Blutlaugensalz) u. nach der Beendigung der Elektrolyse Al aus der Lsg. mit NH₃ in Ggw. von NH₄Cl u. Methylrot gefällt. Bei Ggw. von V wird die Fällung mit NH₄NO₃-Zusatz durchgeführt. Nach der Elektrolyse kann die Lsg. außer Al noch Ti, V, P, Zr, Be u. Mg enthalten. Die Best. von P wird in einer besonderen Probe ausgeführt; bei geringem Ti-Geh. wird Ti colorimetr. bestimmt u. als Korrektur wie auch P von der Summe der mit NH₃ gefällten Oxyde abgezogen. Die Al-Fällung kann auch nach vorheriger Oxydation mit 3⁰/₁₀ig. H₂O₂-Lsg. mit Oxychinolin (alkoh. oder salzsauren Lsg.) u. überschüssigem NH₃ erfolgen, wobei die Trennung vom mitgefällten Mn durch Umfällen aus schwach saurer Lsg. erreicht wird (V u. Ti werden nicht mitgefällt). Auch die Analyse von metall. Cr u. Stellite auf Al unter Anwendung von Hg-Kathode wird besprochen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 715—18. Juni 1936.)

V. FÜNER.

E. A. Ostroumow, *Trennung des Eisens, Aluminiums und Chroms von Mangan, Kobalt und Nickel mit Pyridin.* (Z. analyt. Chem. 106. 170—76. 1936. Moskau. — C. 1936. I. 4769.)

ECKSTEIN.

J. I. Ussatenko, *Schnellmethode zur Bestimmung von Silicium in Gußeisen und Stahl.* Ausarbeitung eines Schnellbest.-Verf. für Si im Gußeisen u. Stahl durch den Vf., welches in einer Koagulation der SiO₂ durch eine Gelatinelsg. u. einer Glühung des Rückstandes im O₂-Strom bei 900—950⁰ besteht. Eine Si-Best. nach diesem Verf. dauert 35—40 Min. Durchführung von Si-Bestst. in Stählen u. Gußeisensorten mit 0,9—3,1⁰/₁₀ Si. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 580—82. Mai 1935.)

HOCHSTEIN.

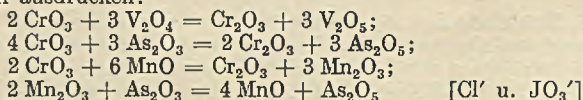
A. T. Sweschnikow und **J. W. Smirnowa**, *Anwendung des Persulfatverfahrens für die Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen und Halbfeldstählen.* Durch Anwendung der Mn-Persulfatbest. läßt sich der Mn-Geh. im Spiegeleisen u. im Mn-Hartstahl mit bis zu 18⁰/₁₀ Mn in 30—35 Min. ausführen. Genaue Herst. der Titerlsgg. gewährleisten die Genauigkeit der Persulfatmethode. Die Vf. empfehlen daher diese Best.-Methode für Mn-Schnellbestst. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 579. Mai 1935. Zentral-Lab. Rostelmasch.)

HOCHSTEIN.

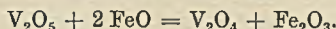
Fred P. Peters und **Wilbur B. Driver**, *Die Bestimmung von Chrom in Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Eisenlegierungen.* Für die Best. von Cr neben Ni u. Fe in Legierungen sind mannigfache Methoden angewendet worden. Die gravimetr. Verf. sind zu umständlich, bei den volumetr. kann die Best. im allgemeinen ohne Trennung des Cr von den übrigen Elementen vorgenommen werden. Die letzten beruhen alle auf der Oxydation des Cr in die sechswertige Form u. darauffolgender Titration mit Ferroammoniumsulfat u. Rücktitration des Überschusses mit KMnO₄ oder Cerisulfat. Selbstverständlich kann auch die potentiometr. Titration angewendet werden. Die Oxydation kann mit KMnO₄ erfolgen, man erhält eine 100⁰/₁₀ig. Oxydation, ein zu großer Überschub muß aber vermieden werden. Die Oxydation nach der Ammonpersulfat-Silbernitratmethode erfolgt rasch, muß aber sorgfältig ausgeführt werden. Die Überchlorsäure Ammonpersulfat-Silbernitratmethode ist besonders für die Cr-Best. in metall. elektr. Heizelementen entwickelt worden. Schneller als die bisher genannten Methoden ist jedoch die einfache Oxydation mit Überchlorsäure. Die Ausführung der einzelnen

Verff. ist bereits häufig beschrieben worden. Literaturverzeichnis im Original. (Chemist-Analyst 25. 52—55. Juli 1936. Newark, N. J., Wilbur B. Driver Co.) WOECKEL.

P. I. Chitarow, *Anwendung des Verfahrens von Lang Kurtz zur Bestimmung von Vanadium in Spezialstählen*. In saurer Lsg. wird V_2O_4 durch $K_2Cr_2O_7$ nur dann zu V_2O_5 oxydiert, wenn ein 2-wertiges Mn^{II} -Salz anwesend ist. Der Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ wird durch As_2O_3 reduziert, während jedoch V_2O_5 durch As_2O_3 nicht reduziert wird. Bei der Induzierung von V_2O_4 wird gleichzeitig mit ihm auch Mn^{II} zu Mn^{III} oxydiert, welches aufs neue zu Mn^{II} reduziert wird. KJO_3 spielt hierbei die Rolle eines Katalysators. Vor Zusatz von KJO_3 wird eine $NaCl$ -Lsg. zur Lsg. zugesetzt, weil die katalyt. Wrkg. von KJO_3 nur in Anwesenheit von Cl^- -Ionen stattfindet. Die V-Best. läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



bei der Titrierung:



Angaben über Analysengang, auch bei Anwesenheit von W in Sonderstählen mit 0,3—3,44% V, Herst. der erforderlichen Lsgg., Tafel mit Angabe der Farbänderungen der verschiedenen Lsgg. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 491—94. Mai 1935. Leningrad, Chem. Lab. d. Inst. f. Metrologie u. Standartisierung.) HOCHST.

S. L. Rasuwajewa, *Potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Vanadiums in chromreichen und sonstigen legierten Stählen*. Herst. synthet. Stahlsgg. mit V-Gehh. von 0,04—0,25%, sowie V-Rückbest. nach der potentiometr. Methode. V-Bestst. in Stählen mit verschiedenen Cr-Gehh. (bis 20% Cr). Vorschläge zur Verbesserung der potentiometr. V-Best. in Stählen in Abhängigkeit vom V-Geh. (über bzw. unter 0,06% V). (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 494—99. Mai 1935.) HOCHST.

G. Spacu und C. Gh. Macarovici, *Über eine Methode der gleichzeitigen Bestimmung von Kobalt und Nickel*. Um Co u. Ni nebeneinander zu bestimmen, wird in einem adäquaten Teil die Summe ihrer Ndd. mit $KSCN$ bei Ggw. von Pyridin- $[CaPy_4(SCN)_2] + NiPy_4(SCN)_2]$ — (10—15 Min. langes Trocknen im Vakuumexsiccator) bestimmt. In einer anderen Probe wird das Ni als Dimethylglyoximverb. nach BRUNCK (vgl. Angew. Chem. 27 [1914]. 315 ermittelt oder nach LIEBIG (Liebig's Ann. Chem. 87 [1853] 128) als $Ni(OH)_3$ gefällt u. dann als $[NiPy_4(SCN)_2]$ gewogen. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj 8. 444—49. 1936. Lab. de Chim. anorgan. de analyt. de l'Univ. de Cluj [Orig.: frz.] WEINGAERTNER.

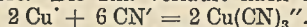
E. A. Ostroumow, *Eine neue Methode zur Fällung von Uran und zu seiner Trennung von den Erdalkalimetallen mittels Pyridins*. Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Uranylnitratlg. unter Kochen mit einer 20%ig. Pyridinlg., so fällt U als gelbe Uransäure, H_2UO_7 , aus. Die Fällung erfolgt in Ggw. von Methylrot. Nach dem Umschlag des Indicators werden noch 10 ccm Pyridinlg. hinzugegeben, auf dem W-Bad erwärmt, der Nd. mit h., 3%ig. NH_4NO_3 -Lsg. (pyridinhaltig) gewaschen u. zu U_3O_8 geglüht. NH_4 -Salze stören nicht. In Ggw. von Sulfaten ist ein großer Pyridinüberschuß zu verwenden u. die Lsg. muß 60—80 Min. erwärmt werden. Kochen ist zu vermeiden. Die Trennung des U von Mg u. den Erdalkalien ist vollständig. Umfällung ist nicht erforderlich. (Vgl. auch C. 1936. I. 4769.) (Z. analyt. Chem. 106. 244—48. 1936. Moskau.) ECKSTEIN.

Friedrich Hecht und Herbert Krafft-Ebing, *Über einen neuen Weg zur gravimetrischen Trennung von vier- und sechswertigem Uran*. I. Die Trennung des U (4) vom U (6) bei der Analyse von Uranit, Ulrichit u. a. U-Erzen erfolgt mittels $H_4P_2O_8$; jedoch zwingt die Ggw. von Phosphorsäure bei der Überführung des Uranosubphosphates in eine definierte Wägungsform u. die Best. des im Filtrat befindlichen U (6) zur Entfernung des PO_4''' . Vff. scheiden PO_4''' mit NH_4 -Molybdatlg. ab, entfernen Mo aus der mit $1/4$ — $1/2$ % H_2SO_4 angesäuerten Mo-U-Lsg. mittels überschüssiger 4%ig. Oxinacetatlg. Das Filtrat hiervon wird bei 70° mit 20 ccm Oxinlg. u. konz. NH_4 -Acetatlg. versetzt, wobei das dunkelrote U-Oxin ausfällt, das nach Auswaschen zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. (Z. analyt. Chem. 106. 321—30. 1936. Wien, Univ.) ECKSTEIN.

S. E. Sheppard und H. R. Brigham, *Ein neues organisches Reagens für Metalle, insbesondere für Silber*. Durch Behandeln von Diäthylaminoacetat-Dithiocarbamat mit wasserfreiem A. u. CS_2 am Rückflußkühler erhält man 2-Thio-5-keto-4-carbäthoxy-1,3-

dihydropyrimidin vom F. 276—280° (unkorr.) u. Mol.-Gew. 200. Die orangefarbene Verb. gibt in neutraler Lsg. Rotfärbung mit Cd u. NH_4^+ , blaurot: Cu, gelb: Fe, blau: Pb, rosa: Zn, weißen Nd.: Mn u. Sn. In saurer Lsg. liefert nur Ag eine purpurrote Färbung, die außerordentlich empfindlich ist. Der Ag-Nachweis ist noch in einer Verdünnung von 1: 5 Mill. möglich. Zur Anwendung gelangen 10 ccm Ag-Lsg. 0,5 ccm 4-n. HNO_3 u. 0,3 ccm der 0,03%ig. Lsg. des Reagens in Aceton. Einzelheiten über Darst., Löslichkeit u. Struktur der Verb. im Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1046—49. 5/6. 1936. Rochester, N. Y., Kodak Res. Lab.) ECKSTEIN.

L. Jolsson, *Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Kupfers*. 1. Durch die mit NH_3 u. etwas Hydrazinchlorid behandelte Cu-Lsg., die noch mit wenig verd. Gelatinelsg. (1: 1000) versetzt war, wird H_2S -freies Acetylen geleitet. Dabei färbt sich die Lsg. sofort intensiv rot. Nach 1 Min. wird sie sofort mit 0,1%ig. KCN-Lsg. unter ständigem Umrühren auf farblos titriert. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Analysendauer bei reinen Salzen 6 Min. Die genauesten Cu-Werte werden bei einer Cu-Konz. von 5—50 mg Cu/100 ccm erhalten, ferner bei 50°. Das Red.-Mittel kann in Mengen zwischen 0,05 u. 1 g zugesetzt werden. Die optimale Menge des NH_3 -Zusatzes beträgt etwa 10 ccm (bei Verwendung von 10 ccm 0,1%ig. Cu-Lsg.). NH_4 -Salze er niedrigen mit steigender Konz. die Cu-Werte. Die optimale Menge des Gelatinezusatzes liegt bei 25 ccm. Zu geringe Mengen Gelatinelsg. (5—10 ccm) erhöhen die Cu-Werte infolge Koagulation des Nd. Es ist gleichgültig, an welches Anion Cu gebunden ist. NaCl stört nicht, dagegen stört Fe, auch in Ggw. von $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Na-Tartrat, -Citrat u. -Fluorid, ebenso stört Zn. In Ggw. dieser Kationen muß der Titer der KCN-Lsg. durch Titration einer mit bekannten Mengen Fe- oder Zn-Salz versetzten CuNO_3 -Lsg. festgestellt werden. — 2. Bei der Cu-Best. in sulfid. Cu-Erzen u. Konzentraten sind diese (bei 0,5 g Einwaage) mit mindestens 15 ccm HNO_3 u. 3 g KClO_3 aufzuschließen. Dauer des Aufschlusses 10 Min. Die Durchleitungsdauer des Acetylens kann hierbei zwischen 1 u. 10 Min. schwanken. — 3. *Schmelzen sulfidhaltiger Mineralien* werden bei 0,25 g Einwaage mit einer Mischung von 10 ccm konz. HNO_3 , 5 ccm konz. HCl u. 0,3 g KClO_3 aufgeschlossen u. fast trocken gedampft. — 4. *Flotationsgangart* wird (1 g Einwaage) mit 10 ccm HNO_3 u. 0,5 g KClO_3 aufgeschlossen, fast trocken gedampft u. nachher mit 12—15 g $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ versetzt. — 5. *Schlacken* werden mit HNO_3 u. HCl eingedampft, mit H_2SO_4 nochmals abgedampft, filtriert u. die Lsgg. wie oben behandelt. Analysendauer 25—30 Min. (Z. analyt. Chem. 106. 157—67. 1936. Moskau, Zentralinst. zur Erforsch. d. farbigen Metalle.) ECKSTEIN.

L. M. Jolsson und **A. I. Woronowa**, *Schnellmethode der Kupferbestimmung in sulfidischen Kupfererzen und Konzentraten*. Vff. beschreiben eine Methode der Cu-Best., welche auf der von JOLSSON (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Umsetzung von Cu_2C_2 mit KCN oder NaCN beruht u. wie folgt ausgeführt wird: 1 g des Erzes oder 0,5 g des Konzentrates werden im Erlenmeyerkolben mit einigen Tropfen W. angefeuchtet, mit 3 g KClO_3 u. 15 ccm konz. HNO_3 versetzt u. auf dem Sandbad bis zum Verschwinden der Stickoxyde u. Cl erhitzt; zur erkalteten Lsg. werden 50 ccm h. W. u. 10 ccm 30%ig. Weinsäure oder Citronensäure oder 3—5 g festen Natriumpyrophosphats zugegeben; die Lsg. mit konz. NH_3 bis zur Bldg. des blauen Cu-Komplexsalzes u. weiteren 10 ccm im Überschuß versetzt u. mit ca. 0,1 g Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid unter Umschütteln bis zum Verschwinden der blauen Farbe reduziert; darauf wird in die Lsg. C_2H_2 innerhalb 1 Min. eingeleitet, das Einleitungsrohr mit einigen Tropfen der eingestellten 1%ig. KCN- oder NaCN-Lsg. u. dann mit dest. W. abgespült u. die Lsg. mit der Cyanatlg. unter ununterbrochenem Umschütteln so weit titriert, bis der rote Nd. u. die rosa Färbung u. Opaleszenz der Lsg. verschwinden. Die letzten Tropfen Cyanatlg. müssen in Abständen von 10 bis 15 Sek. erfolgen. Im Falle des Weinsäure- oder Citronensäurezusatzes wird die titrierte Lsg. citronengelb, bei Pyrophosphatzusatz muß die Lsg. farblos werden. Genauigkeit der Analyse beträgt — 0,12 bis + 0,16% absol.; Dauer 30 Min. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 411—15. April 1936. Moskau, Zentr.-staatl. Inst. d. Nichteisenmetalle.) FÜN.

F. Alten, **B. Wandrowsky** und **E. Knippenberg**, *Eine nephelometrische Kupferbestimmung mit Salicylaldoxim in bleifreien Substanzen*. Der voluminöse, grünlichweiße Nd., den Cu-Salze in schwach essigsaurer Lsg. mit Salicylaldoxim bildet (EPHRAIM, C. 1930. II. 2677; REIF, C. 1931. II. 3127), eignet sich für eine nephelometr. Cu-Best., wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Es ist eine gleichmäßige Dosierung der Reagenzien notwendig, die Temp. muß konstant gehalten werden, da der Trübungs-

wert mit zunehmender Temp. ansteigt. Alkali-, Erdalkali-, Mn- u. Al-Salze stören die Rk. nicht. Die störende Färbung der Fe-Salze kann durch Zugabe von Alkaliphosphaten oder -citrat oder durch erhöhte Acidität gemildert, endgültig aber nur durch Zusatz von so viel Fe-Salz zur Standardlsg. beseitigt werden, daß deren Farbton annähernd mit dem der Probelsg. übereinstimmt. Hierbei braucht die Konz. des Fe-Salzes in den beiden Lsgg. nicht genau gleich zu sein, selbst bei einem Fe-Verhältnis von 1:2 werden fast die gleichen Cu-Werte erhalten. Bei Cu-Mengen von 30 γ aufwärts besteht bei einem Gesamtv. von 26 cem Proportionalität zwischen Konz. u. Trübung, kleinere Cu-Mengen bis herab zu 10 γ lassen sich noch genau bestimmen, wenn man das Gesamtv. auf 16 cem herabsetzt u. die Rk.-Zeit bis zur Trübungsmessung von 1,5 auf 2,5 Stdn. verlängert. Bei Ggw. von organ. Material muß die Substanz sorgfältig verascht werden, da ein C-Rückstand beträchtliche Mengen Cu absorbiert. Arbeitsvorschrift: Die mit NH_4OH gleichmäßig neutralisierten Probe- u. Standardlsgg. werden in Reagensgläsern mit einer 25-cem-Marke (bei 30—100 γ Cu) oder in solchen mit einer 15-cem-Marke (bei 10—30 γ Cu) nacheinander mit 3 cem Essigsäure (30%ig), 1 cem K-Citrat (20%ig), 2 cem KH_2PO_4 nach SÖRENSEN (gesätt.) u. 0,5 cem Na-Acetat (gesätt.) versetzt, auf 22 bzw. 12 cem aufgefüllt u. mit einem Kugelmischer durchgemischt. Die Reagensgläser werden, um einen Temp.-Ausgleich zu erzielen, in ein Gefäß mit W. gesetzt. Dann wird 1 cem frisch-beroitetes Reagens (1 g Salicylaldoxim in 5 cem k. A. lösen u. langsam in 95 cem W. von 80° gießen, klar werden lassen, umschütteln u. filtrieren) zugegeben u. umgerührt. Nach 1,5 Stdn. (bei 30—100 γ Cu), nach 2,5 Stdn. (bei 10—30 γ Cu) wird 1 cem Eisessig zugemischt u. nach 30 Min. die relative Trübung bestimmt. Zur Vermeidung von Temp.-Schwankungen bleiben die getrüben Lsgg. während des ganzen Arbeitsganges im W. Die Trübungsmessung erfolgt zweckmäßig im Stufenphotometer gegen Vergleichshelligkeit 4 u. mit einem Rotfilter im Spezialglas nach ZANGEMEISTER. Es sind drei Parallelbest. u. ein Blindvers. mit den verwendeten Reagenzien zu empfehlen. (Mikrochemie 20 (N. F. 14). 77—84. 1936. Berlin-Lichterfelde-Süd, Landwirtsch. Vers.-Station.)

WOCKEL.

b) Organische Verbindungen.

C. F. H. Allen und D. M. Young, *Die Halbmikroverbrennungsmethode für die Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen*. Die Arbeit bringt eine Beschreibung einer Halbmikro-N-Best. nach DUMAS. Das Verf. stellt eine Vereinigung bzw. Vereinfachung von an u. für sich bekannten Methoden dar. Wesentlich ist vor allem die Entw. von möglichst reinem CO_2 aus NaHCO_3 (in einem Rohr aus Pyrexglas) zur Vermeidung von Fehlern aus eingeschlossenen inerten Gasen. Zur Analyse gelangten: *Diphenylidpyrrol*, *Diphenylidpyrrol-Pikrat*, *Diphenylidpyrrol-Methyljodid*, *2,4-Dinitrophenylhydraton des Butyrophenons*, β -Benzoylpropionsäure, *Dimethylcyclopentenaldehyd*, Substanz A ($\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$), Substanz B ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$), Substanz C ($\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$), *Di-dinitrophenylhydraton des Acetylacetons* u. *Dibenzoylathan*. Die gefundenen Werte stimmten mit den berechneten sehr gut überein. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 216—21. Juni 1936. Montreal, Canada, Mc Gill Univ., Dep. of Chemistry.)

WOCKEL.

Z. Zakrzewski und Hans J. Fuchs, *Beitrag zur Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Ausführliche Beschreibung der N-Best. in Blutserum (1 cem) mit Abbildungen der dazu nötigen Apparaturen. Vff. stellen fest, daß die „feuchte Verbrennung“ nach KJELDAHL nur ein beschränktes Anwendungsgebiet besitzt, da die Methode eine Art Kompromißverf. darstellt. Vff. teilen die N-haltigen organ. Körper in 3 Gruppen ein: 1. Stoffe, deren NH-Gruppen leicht in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ übergeführt werden können. 2. Alkylamine, die flüchtig sind u. daher den Kolben verlassen können. 3. Stoffe, deren NH-Gruppen der oxydierenden Wrkg. der H_2SO_4 größeren Widerstand entgegenstellen. Weitere Einzelheiten über die jodometr. Titration, Herst. völlig reinen W. (pH = 7,0) im Original. (Biochem. Z. 285. 390—406. 6/6. 1936. Berlin, Univ.) ECKSTEIN.

Karel Hradsky, *Physikalisch-chemische Methode der quantitativen Analyse von binären Gemischen von Benzol, Toluol und Xylol*. Die Methode beruht auf der Messung der krit. Mischbarkeit der binären KW-stoffgemische mit W. u. einem Lösungsm. (CH_3OH , A., Essigsäure). Die zur Lsg. des Gemisches von W. u. KW-stoff erforderliche Menge an Lösungsm. ist eine charakterist. Größe. Zum Gemisch von Bzl.-Toluol oder Toluol-Xylol (10—100 cem) gibt man aus der Mikrobürette die erforderliche Menge W. u. titriert bei genau 15° mit CH_3OH oder A. unter dauerndem Rühren. Es entsteht zunächst eine milchige Emulsion, welche plötzlich klar wird. Der KW-stoffgeh. wird

auf Grund von Tabellen berechnet. — Man gibt auf 100 ccm Bzl.-Toluol 16 ccm, auf 100 ccm Toluol-Xylol 2 ccm W. bei Titration mit 95%₀ig. CH₃OH, u. 20 ccm W. beim ersten, 4 ccm W. beim zweiten Gemisch bei Titration mit 90%₀ig. A. Der W.-Zusatz ist entsprechend geringer bei Verwendung einer kleineren Menge der binären KW-stoffgemische zur Analyse. (Chem. Obzor 11. 129—31. 162—66. 31/8. 1936.) SCHÖNF.

A. I. Kogan und S. D. Stiepelman, *Die Bestimmung der Citronensäure in Gegenwart einiger organischen Substanzen*. Vff. beschreiben die unter einigen Abänderungen benutzte Methode der Citronensäurebest. (Oxydation mit KMnO₄), die von TÄUFEL u. MAYR (C. 1933. II. 419) beschrieben ist. In Ggw. von Milch-, Weinsäure, Glucose u. Tannin bildet sich neben Aceton auch Acetaldehyd, der vor der Jodometr. Best. des Acetons mit KMnO₄ in der Kälte oxydiert werden muß, wozu das alk. Destillat mit 25%₀ig. H₂SO₄ angesäuert u. so lange mit je 5 ccm 5%₀ig. KMnO₄-Lsg. versetzt wird, bis die Lsg. 15 Min. gefärbt bleibt. KMnO₄-Überschuß wird darauf durch Zutropfen von FeSO₄ in der Kälte bis zum Verschwinden der Rosafärbung u. des MnO₂-Nd. entfernt. Die Lsg. wird dann unter Umschütteln mit NaOH im Überschuß versetzt, filtriert, J₂-Lsg. zugegeben u. ca. 15 Min. nach dem Ansäuern der J₂-Überschuß zurücktitriert. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 568—71. 1936. Odessa, Staatsuniv.) v. FÜNER.

Serge Strepkoff, *Jodometrische Bestimmung der Fructose*. 20 ccm der Probelsg. werden im 100-ccm-Meßkolben mit genau 50 ccm CuCO₃-Lsg. auf 48,5—49° erwärmt u. im verschlossenen Kolben 2½ Stdn. bei derselben Temp. stehen gelassen. Danach wird auf 15° abgekühlt, aufgefüllt u. filtriert. Die ersten 25 ccm werden weggeschüttet, 50 ccm des Filtrats mit H₂SO₄ angesäuert (auf 25%₀), 10 ccm 10%₀ig. KJ-Lsg. hinzugefügt u. mit 0,1-n. Na₂S₂O₃-Lsg. titriert. Der Zuckergeh. der Lsg. berechnet sich nach der Gleichung: $x = [(m - n) + 0,7]/0,26$ mg, wo $m =$ ccm 0,1-n. Na₂S₂O₃-Lsg., die für den Blindvers. mit dest. W. verwandt wurden, u. $n =$ ccm Na₂S₂O₃-Lsg. für die Zuckerlsg. — Zur Herst. der CuCO₃-Lsg. werden im Litermeßkolben 250 g K₂CO₃ in 700 ccm W. gel. u. in kleinen Teilen mit 100 g pulverisiertem KHCO₃ versetzt. Nach völligem Lösen wird die Lsg. von 15 g CuSO₄ in 150 ccm W. zugesetzt u. aufgefüllt. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [3] 18. 231—32. 15/9. 1936. Samarkand, U.S.S.R.) ECK.

G. Miescher, F. Almasy und K. Kläui, *Über den fluorescenzspektrographischen Nachweis des 1,2-Benzpyrens*. Die Grenze des fluorescenzspektrograph. Nachweises des reinen 1,2-Benzpyrens in Hexan beträgt 10⁻⁸ Mol (= 2,5 γ) pro Liter. Gemische von Benzpyren, Pyren, Reten, Chrysen, Fluoranthren, Phenanthren, Anthracen u. β-Methylanthracen zeigten das Benzpyrenspektrum. Die Nachweisempfindlichkeit von Benzpyren in Teer wird gesteigert, wenn störende Basen mit H₂SO₄ ausgeschüttelt werden. (Biochem. Z. 287. 189—197. 1936. Zürich, Dermat. Klinik.) KREBS.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

B. Drevon, *Untersuchungen über die volumetrische Bestimmung des Chlors in biologischen Milieus, die reich an Lipoiden sind*. Der Cl-Verlust bei der volumetr. Cl-Best. biolog. Substanzen ist stets in lipoidreichem Milieu zu beobachten. Auf Grund dieser Tatsache u. weiterer Unters. ergibt sich, daß der Cl-Verlust durch Bindung von Cl an die ungesätt. Lipide während der Salpetersäureeinw. eintritt. Nach einer krit. Besprechung der verschiedenen volumetr. Cl-Best.-Methoden u. nach vergleichender Unters. der Verff. von LAUDAT u. SURDERMANN-WILLIAMS wird die Brauchbarkeit des Verf. von SURDERMANN u. WILLIAMS untersucht. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 136—55. 1935.) MAHN.

A. Mayrhofer und A. Wasitzky, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in pflanzlichem und tierischem Material*. Zur quantitativen Best. kleinster F-Mengen in pflanzlichem u. tier. Material wird, nach einem kurzen Überblick über verschiedene, von mikrochem. Gesichtspunkten aus durchgeprüfte Methoden, ein Verf. angegeben, bei dem das F indirekt auf Grund einer colorimetr. Best. von Si errechnet wird (Si = 4 F). Das Prinzip des Verf. besteht darin, daß das F mit Glaspulver u. H₂SO₄ als SiF₄ überdest. u. in NaOH aufgefangen wird. In der Absorptionsfl. wird das Si auf Grund einer Farbrk. mit Ammoniummolybdat-, Hydrochinon- u. Carbonatsulfidlsg. nachgewiesen. Quantitativ geschieht dies durch colorimetr. Vergleich mit einer Reihe von Verdünnungen einer Standardlsg., die aus einer CuSO₄-Lsg. durch Zusatz von NH₄OH (bis zum Wiederauflösen des Nd.) u. ganz geringen Pikrinsäuremengen hergestellt u. gegen eine Na-Silicatlsg. bekannten SiO₂-Geh. geeicht ist. Organ. Stoffe, wie Gemüse, Lebensmittel, Pflanzenteile usw., werden zuerst verascht. In dem in W. 1.

Teil der Asche wird das F als Lanthanacetofluorid gefällt. Der schwach geglühte Nd. wird samt dem unl. Teil der Asche der Dest. unterworfen u. das als SiF_4 übergegangene F in der oben angegebenen Weise bestimmt. Einige Beleganalysen zeigen, daß die Genauigkeit der Best. für Unters. biol. Art vollkommen ausreicht. (Mikrochemie 20 (N. F. 14). 29—48. 1936. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) WOECKEL.

A. Cahen, *Mikrobestimmung des Kaliums in biologischen Substanzen*. Die Substanz wird im Mikro-KJELDAHL-Kolben mit einem Gemisch von HNO_3 u. HClO_4 aufgeschlossen, $\text{K}^+ + \text{NH}_4^+$ werden als Chloroplatinate gefällt, der Nd. mit absol. A. gewaschen u. durch Erhitzen im H_2 -Strom auf schwache Rotglut vom NH_4Cl befreit. Den Rückstand nimmt man mit W. auf, versetzt ihn mit einem Überschuß eingestellter AgNO_3 -Lsg. u. titriert den Überschuß mit KCNS u. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als Indicator zurück. — Auswertung der Ergebnisse auf die Polarität des Eies von *Discoglossus pictus* Ott. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 640—43. April 1936.) ECKSTEIN.

P. E. Grégoire, *Die Bestimmung des Magnesiums im Muskelgewebe*. In der in HCl gelösten Muskelasche wird Fe als Acetat gefällt, das Ca als Oxalat u. dann das Mg als MgNH_4PO_4 , das nochmals umgefällt werden muß. In diesem Nd. wird P colorimetr. nach LOHMANN u. JENDRASSIK bestimmt. (Arch. int. Physiol. 43. 206—11. Juli 1936. Bruxelles, Univ. libre, Lab. de Biochimie de l'Inst. de Physiol.) LOH.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Rudolf Enger und **Herbert Arnold**, *Das Verhalten der 1,2-Nitrosaphtholreaktion bei Hypertonikern und Blutdruckgesunden*. I. Mitt. Blutuntersuchungen. (Z. klin. Med. 130. 725—33. 7/10. 1936. Frankfurt a. M., Univ., Medizin. Klinik.) ABDERHALDEN.

Maurice M. Rothman, **David R. Meranze** und **Theodore Meranze**, *Die Bluthosphatase als Hilfsmittel zur Differentialdiagnose der Gelbsucht*. (Amer. J. med. Sci. 192. 526—35. Okt. 1936. Mt. Sinai Hospital, Wards and Labb.) ABDERHALDEN.

Samuel J. Goldberg, *Die Anwendung von Calciumgluconat als ein Test für die Kreislaufzeit*. An 156 n. u. patholog. Fällen wurde die Kreislaufzeit mittels *Ca-Gluconat*-test ermittelt, dessen Technik beschrieben wird. Beim n. Menschen beträgt die Zungenkreislaufzeit 10—16 Sekunden. Bei Hyperthyreoidismus ist die Zeit verkürzt, bei Herzschwäche merklich verlangsamt. Die Abnahme der Kreislaufgeschwindigkeit steht bei Myxödem u. Hypothyreoidismus im Verhältnis zur Stoffwechselabnahme. Der *Ca-Gluconat*-test ist zur Unterscheidung von Ödemen cardialen oder renalen Ursprungs u. von Herz- oder Bronchialasthma wertvoll. Weder Thrombose noch Gewebsschädigungen wurden bei der Anwendung des *Ca-Gluconats* beobachtet. (Amer. J. med. Sci. 192. 36—41. Juli 1936. Philadelphia, Mount Sinai Hosp.) MAHN.

Ichinosuke Yamada, *Biochemische Studien an Schwefelverbindungen: Der Thio-sulfat-test zu Funktionsprüfung der Niere*. Von 0,5 ccm 5%_{ig}. Thio-sulfatlg. scheidet das n. Kaninchen binnen 8 Stdn. ca. 37,5% aus, nach der 8. Stde. erfolgt keine weitere Ausscheidung. Diese Zahlen sind prakt. konstant. Das gleiche gilt für die Ausscheidung von Phenolsulfophthalein. Bei experimenteller Nephritis (Urannitrat, Kantharidin) gehen die ausgeschiedenen Mengen beider Testsubstanzen einander parallel, beide sind daher gleich gut zur Funktionsprüfung geeignet. (Sei-i-kai med. J. 55. 4. 1936. Tokio, Jikei-Kwai Med. Coll., Lab. of Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) DANNENB.

Raymond-Hamet, *Über ein neues Verfahren zum Nachweise sympathikolytischer Wirkung*. (Vgl. C. 1936. II. 2404.) Die sympathikolyt. Wrkg. von Verbb., wie *Bulbocapnin* u. *Boldin*, läßt sich aus den a. a. O. angeführten Gründen nicht durch ihren Einfluß auf die Adrenalinwrkg. nachweisen. Die dem Adrenalin entsprechende $\text{A} \cdot \text{t} \cdot \text{h} \cdot \text{y} \cdot \text{l}$ -aminoverb. gestattet diesen Nachweis dagegen wohl. Einzelheiten eines Belegvers. im Original. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 203. 208—10. 15/7. 1936.) DEGNER.

Wolfgang Wirth und **Wilhelm Tamm**, *Apparatur zur Dosierung von Gasen*. Beschreibung mit Abbildung einer Apparatur, die dazu dient, bei der toxikolog. Prüfung flüchtiger Gifte Luftströme gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit lange Zeit hindurch, oft Tage u. Wochen lang, zu dosieren (Herst. HANSEAT. APPARATEBAU-GES., Kiel). (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7. 427—30. 21/10. 1936. Würzburg, Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.

Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges., Mainz (Erfinder: Guido Hedrich und Gerhard Luz, Budenheim), *Herstellung einer haltbaren, salpetersauren, Ammonnitrat enthaltenden Ammoniummolybdatlösung* (zum Nachweis von PO_4 -Ionen in Lsgg.), gek. durch die Anwendung solcher Mengen von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, NH_4NO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

oder beiden u. wss. HNO_3 , daß die erhaltene Lsg. nicht mehr als 0,2 g-Mol MoO_3 je Liter enthält u. daß zweckmäßig auf jedes Mol anwesendes NH_3 etwa 6,2, höchstens aber 7 Mole HNO_3 , u. auf jedes Mol anwesendes MoO_3 etwa 46,5, keinesfalls aber weniger als 7 Mole HNO_3 entfallen. Es werden z. B. 30 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ u. 90 g NH_4NO_3 in einem Gemisch von 1100 ccm HNO_3 , spezif. Gewicht 1,2 u. 800 ccm dest. W. unter Erwärmen gel., wodurch eine bodensatzfreie Lsg. entsteht. (D. R. P. 631 096 Kl. 12 n, vom 1/7. 1933, ausg. 13/6. 1936.)
HORN.

Fritz Löwe, Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1936. (37 S.) gr. 8°. M. 10.—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

F. A. Wardenburg, *Hochdrucksynthese in Anwendung auf die Herstellung von Dingen des täglichen Gebrauches*. Vortrag. Als Beispiele werden erörtert: die Verwendung von synthet. NH_3 bei der Herst. von Eis, als Ausgangsstoff für die Herst. der in Explosivstoffen verarbeiteten HNO_3 u. für die Herst. von Düngemitteln, synthet. Methanol als Gefrierschutz für Kühlwasser, Autopoliermittel mit einem Geh. an synthet. Prodd. Die Syntheseverf. u. ihre techn. Durchführung im Werk Belle, W. Va., der E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. werden erörtert. (J. Franklin Inst. 221. 449—64. April 1936.)
R. K. MÜLLER.

Roger Dolique, *Zahlenmäßige Grundlagen für die Ausbeute bei Zerkleinerungsvorgängen*. Auf Grund von Beobachtungen werden formelmäßige Ableitungen für den Ertrag von Pulverisierungen in verschiedenen App. gegeben. Diese „granulometrische Methode“ wird an Beispielen der Zerkleinerung von Kryolith u. KCl gezeigt. (Chim. et Ind. 36. 696—700. Okt. 1936.)
DREWS.

Edw. A. Ravenscroft, *Extraktion von festen Stoffen mit Flüssigkeiten*. Nach einer theoret. Erörterung der Probleme der kontinuierlichen Mehrfach-Gegenstromextraktion schildert Vf. die Ölgewinnung aus Heilbuttenleber mittels Ä. (Ind. Engng. Chem. 28. 851—55. 1936.)
DREWS.

José Piazza, *Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Destillation*. (Vgl. C. 1936. I. 393.) Vf. beschreibt eine Anordnung zur fraktionierenden Dest., die aus einem spiralförmig aufgewickelten, liegenden Blechzylinder besteht, der um seine Achse drehbar ist, ferner eine andere Ausführung mit einem zu einer senkrechten Spirale gedrehten Glas- oder Metallrohr. Es werden diskontinuierliche u. kontinuierliche Fraktionierverss. im Laboratoriums- u. halbtchn. Maßstab besprochen. Die mit Spiralrohrapp. erhaltenen Ergebnisse bei der fraktionierten Dest. von wss. A. u. bei der Herst. von absol. A. sind befriedigend. (Ind. y Quim. 1. 151—61. Juni 1936.)
R. K. MÜLLER.

H. Hausen, *Wirkungsgrad von Rektifikationsböden und theoretische Bodenzahl*. Vf. gibt theoret. Ableitungen über den Wrkg.-Grad von Rektifikationsböden. Die Wrkg. letzterer läßt sich steigern, wenn die Durchmischung der Fl. vermieden wird. Der Gesamtwirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis des beobachteten Austauschverhältnisses zum theoret. Höchstwert. Dieses Verhältnis ist jedoch nicht eindeutig; innerhalb einer Rektifikationssäule nimmt es im allgemeinen nach unten hin ab. Die theoret. Bodenzahl läßt sich zeichnen. mit Hilfe des Zirkels ermitteln. (Forsch. Gebiet Ingenieurwes. Ausg. A. 7. 177—86. 1936.)
DREWS.

Georges Du Bois, *Dephlegmatoren und Kondensatoren*. Vf. legt die Unterschiede dar, welche zwischen den verschiedenen Arten der Dampfkonz. durch einen Dephlegmator, einen Kondensator mit Kolonne, bzw. durch die Kombination dieser Systeme sich ergeben. Theoret. sind die Verf. so lange gleichwertig, als die Verdampfungskurven keine Biegungen aufweisen. Sollte dies jedoch der Fall sein, so ist ein Dephlegmator vorzuziehen, dessen prakt. Verwendung allerdings auf einige Sonderzwecke beschränkt ist. Für eine Konz.-Kolonne ist die Einschaltung einer partiellen indirekten Erhitzung in der letzten Abteilung fast immer nützlich. Die im Laboratorium verwendeten Dephlegmatoren sollten möglichst durch kleine, mit Kondensator versehene Kolonnen ersetzt werden. (Bull. Ass. Gaziers belges 1936. Nr. 7. 11 Seiten.)
DREWS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William S. Calcott**, Pennsgrave, und **Ira Williams**, Woodstown, N. Y., V. St. A., *Dispersionen*. Zum Dispergieren von Fl. oder festen u. fl. Stoffen werden die einzelnen Komponenten vorgemischt u. mit annähernd krit. Geschwindigkeit durch ein Rohr gepreßt. Auf diese Weise sollen z. B. Leichtöl u. eine 5%_{ig}. wss. Natriumoleatlsg., geschmolzenes Paraffin u. eine 12%_{ig}. wss. Natriumcaseinatlg. o. dgl. behandelt werden. (A. P. 2 021 143 vom 30/9. 1932, ausg. 19/11. 1935.) E. WOLFF.

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Deutschland, *Dispersionen*. Zur Herst. von gasförmigen Dispersionen in Fl., insbesondere bei chem. u. biolog. Rkk., z. B. bei der Oxydation mit Hilfe von O₂ oder Luft, bei der Red. oder Hydrierung durch H₂ wird das Gas unter Unterdruck, der beispielsweise durch eine Venturidrüse oder durch ein Fremdvakuum erzeugt wird, gegebenenfalls in Ggw. von Dampf in die Fl. eingeführt. Die erhaltene Dispersion kann durch Schutzkolloide, Emulgatoren, z. B. Seife, stabilisiert werden. (F. P. 789 369 vom 29/4. 1935, ausg. 28/10. 1935. D. Prior. 8/5. 1934.) E. WOLFF.

Julius Bloch, Frankfurt a. M., *Herstellung haltbarer kolloidaler Dispersionen* von Stoffen saurer Rk., wie z. B. Bor-, Wein-, Salicyl-, Gerb-, Titan-, Ichthyolsulfon- oder Oxybenzoesäure oder deren Salzen oder Mischungen. Es wird, gegebenenfalls unter Zusatz von KW-stoffen u. Antiseptica, ein durch schonenden Abbau aus *Milcheiweiß* gewonnener Dispergator verwendet. (Schwz. P. 184 608 vom 19/6. 1935, ausg. 17/8. 1936.) MÖLLERING.

Adrien Auger et Lucien und Eugène Grandchamp, Frankreich, *Emulgieren*. Zur Sättigung von Fl. mit Gasen für die Durchführung chem., physikal., biolog. oder katalyt. Prozesse, z. B. zur Behandlung von W. mit CO₂ oder zum Emulgieren von Luft mit Schwerölen wird das Gas unter hohem Druck durch einen porösen Körper in die strömende Fl. eingeführt. (F. P. 794 337 vom 21/11. 1934, ausg. 13/2. 1936.) E. WOLFF.

Gesellschaft für chemische Industrie zu Basel, Basel, *Herstellung von Emulsionen*. Als Emulgator werden in pflanzlichen oder mineral. Ölen, in Fettsäureamiden, Wachsen, Fettalkoholen, chlorierten KW-stoffen 2—10%_{ig} der nach F. P. 786 911; C. 1936. I. 1115 erhältlichen Oxide tertiärer Amide gel.; die Mischung wird mit W. emulgiert. (E. P. 452 532 vom 27/5. 1935, ausg. 24/9. 1936.) MÖLLERING.

Girdler Corp., übert. von: **Robert Roger Bottoms**, Louisville, Ky., V. St. A., *Zerstäuben*. Zur Herst. eines feinen, trockenen Pulvers werden bei gewöhnlicher Temp. feste Stoffe, z. B. natürliche u. synthet. Harze u. Gummi, Wachse, Paraffine, Seifen, Phenol, Harnstoff, Dichlorbenzin u. höhere Fettsäuren in den fl. Zustand übergeführt u. in Ggw. eines fl. Gases, dessen Kp. niedriger als der E. des zu behandelnden Stoffes ist, z. B. C₃H₈, CO₂, NH₃, SO₂ o. dgl. zerstäubt, wobei eine Verdampfung des letzteren u. eine wirksame Kühlung des zu behandelnden Stoffes eintritt. Nach erfolgter Trennung von dem entstandenen Pulver wird das Gas über einen Kompressor u. Kondensator der Zerstäuberdrüse im Kreislauf wieder zugeführt. (A. P. 2 020 719 vom 12/6. 1934, ausg. 12/11. 1935.) E. WOLFF.

Frank Goodwin, Seattle, Wash., **E. Ambrose White**, und **Hamilton Perkins Cady**, Lawrence, Kans., V. St. A., *Trennen und Reinigen von Gasen*. Die Gase, insbesondere Naturgase, die von CO₂ befreit werden sollen, werden je nach dem CO₂-Geh. in einer Trenn- u. Reinigungsphase oder in beiden behandelt. Die Trennung erfolgt mit Hilfe von Waschwasser, das unter Druck im Gegenstrom zu den zu trennenden Gasen in äußerst dünnem Film über aktiviertes Al₂O₃ geführt u. nach der Befreiung von der in ihm gel. CO₂ im Kreislauf wieder verwendet wird. Zur Oxydation der in der CO₂ enthaltenen Verunreinigungen wie z. B. KW-stoffe u. andere Kohlenstoffverb., Alkohole, S, H₂S, Mercaptan u. dgl. wird in der Reinigungsphase das CO₂ unter Druck bei erhöhter Temp. (450° F) über granuliertes Fe₂O₃, FeCl₃, Al₂O₃, AlCl₃ oder dgl., geleitet, die mit einer dünnen Schicht von Na₂CO₃ überzogen sind. (A. P. 2 033 933 vom 21/4. 1933, ausg. 17/3. 1936.) E. WOLFF.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **John J. Grebe**, **Sylvia M. Stoesser** und **Forest R. Minger**, Midland, Mich., V. St. A., *Entfeuchten von Gasen*. Es wird eine wss. Lsg. von CaCl₂ u. CaBr₂ verwendet, wobei das Verhältnis zwischen 1% CaCl₂ zu 99% CaBr₂ einerseits u. 27% CaCl₂ zu 73% CaBr₂ andererseits liegen kann. Gegebenenfalls kann diese Lsg. noch andere hygroskop. Salze, wie z. B. Nickelnitrat, Chloride u. Bromide des Mg, Zn, Mn enthalten. (A. P. 2 033 934 vom 24/8. 1934, ausg. 17/3. 1936.) E. WOLFF.

George François Jaubert, Paris, *Trocknungsmittel*. Zum Trocknen von Gasen wird eine M. benutzt, die aus einem adsorbierenden Stoff, z. B. akt. Kohle u. CaCl₂, besteht. (Schwz. P. 184 867 vom 31/5. 1935, ausg. 1/9. 1936. F. Prior. 18/6. 1934.)

HORN.

Aktiengesellschaft für Industriegasverwertung, Berlin-Britz, Deutschland, *Gasverflüssigung*. Verf. zur Erzeugung von Druckgasen beliebig hoher Drucke aus verflüssigten Gasen mit tiefliegendem Kp., wie O₂, N₂, H₂ u. dgl., bei dem der Druck der umgefüllten Fl. durch Vermischen mit dem Gasrest einer früheren Umfüllung gesteigert wird, dad. gek., daß das verflüssigte Gas nacheinander in zwei oder mehrere zwischen dem Sammel- oder Transportbehälter u. dem Vergaser eingeschaltete Gefäße umgefüllt u. das Restgas des zu füllenden nachgeschalteten Gefäßes durch die Fl. des zu entleerenden vorgeschalteten Gefäßes hindurchgeleitet u. dadurch teilweise verflüssigt wird, u. daß das Umfüllen des Inhaltes eines Gefäßes in das nächstfolgende u. des Endgefäßes in den Vergaser durch je eine Druckausgleichleitung zwischen den beiden Gefäßen u. zwischen dem Endgefäß u. dem Vergaser unterstützt wird. (D. R. P. 634 204 Kl. 17g vom 25/5. 1935, ausg. 22/8. 1936. A. Prior. 14/11. 1934.) E. WOLFF.

General Household Utilities Co., Chicago, übert. von: **Mahlon W. Kenney**, Berwyn, Ill., V. St. A., *Kompressionskältemaschine*. Zur Erzeugung von Kälte wird CH₂Cl₂ verwendet, das gegenüber den bekannten Kälte-trägern weder entflammbar, explosibel, giftig, noch korrodierend ist. Es ist mit dem Schmieröl des Kompressors mischbar, so daß in dem Verdampfer keine Ölschicht entstehen kann, welche die Verdampfung des Kälte-trägers verhindert u. dadurch die Kälteleistung vermindert. (A. P. 2 021 691 vom 20/3. 1933, ausg. 19/11. 1935.)

E. WOLFF.

General Household Utilities Co., Chicago, Ill., übert. von: **Mahlon W. Kenney**, Berwyn, und **James D. Jordan**, Elmhurst, Ill., und **Howard M. Threlkeld**, Phoenix, Ariz., V. St. A., *Kälteerzeugung*. Zum Trennen des in Kompressionskältemaschinen verwendeten CH₂Cl₂ von dem mit diesem gemischten, aus dem Kompressor stammenden Schmieröl wird in dem Verdampfer das Fl.-Gemisch in dünner Schicht bei solchem Druck u. solcher Temp. ausgebreitet, daß eine Verdampfung des Kältemittels, jedoch nicht des Öles eintritt, das in fl. Zustand gesammelt u. dem Kompressor wieder zugeführt wird. (A. P. 2 010 547 vom 19/7. 1933, ausg. 6/8. 1935.)

E. WOLFF.

Daniele Ariis, Il macchinario dell' industria chimica. La concentrazione delle soluzioni, la distillazione, la compressione del vapore ecc. Udine: Idca 1936. (410 S.) 8°. L. 45.

Walter L. Badger and W. L. McCabe, Elements of chemical engineering. 2nd ed. London: McGraw-Hill 1936. (678 S.) 30 s.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Hansen, *Die Unfallgefahren bei der Verwendung von Acetylen in gewerblichen Betrieben und ihre Bekämpfung*. Statist. Angaben. Verhütungsmaßnahmen. Einzelheiten im Original. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. 23 [N. F. 13]. 210—15. Sept. 1936. Berlin.)

GROSZFELD.

E. J. Kohlmeier, *Unfallgefahren durch Arsenwasserstoff während des Beizens*. Hinweis auf die häufige, unbewußte Entstehungsmöglichkeit von AsH₃. Erörterung der Gefahrenmöglichkeiten bei der Ablösung des an der Oberfläche eiserner Bleche aufgenommenen Zn unter Verwendung des Beizmittels von E. I. DANIELS (500 ccm H₂O, 30 ccm konz. H₂SO₄ u. 2 g As₂O₃ werden bis zur völligen Lsg. erhitzt u. nach Abkühlung zu 1 l aufgefüllt). Nachweis des AsH₃ zur Verhütung von Unfällen. (Stahl u. Eisen 56. 1212—13. 1/10. 1936. Charlottenburg.)

HABEL.

—, *Luftverunreinigungen und Luftreinigung*. Nach Aufzählung der in der Luft enthaltenen staubartigen u. bakteriellen Verunreinigungen hinsichtlich deren Mengen u. Größenordnungen bespricht Vf. die Reinigung der Luft durch Stofffilter bzw. Metall-siebe, Waschen mit W. usw. Alle diese Methoden sind jedoch für heutige Verhältnisse nicht mehr ausreichend. Wirksamer sind solche Filter, bei denen mit Öl, Glycerin o. dgl. bedeckte Oberflächen zum Festhalten des Staubes dienen. (Refrigerating Engng. 31. 284—88. Mai 1936.)

DREWS.

Weidner, *Zur Frage der Gasmaskendesinfektion*. Vf. empfiehlt völliges Eintauchen der Gasmasken nach Entfernen der Klarscheiben in 1—2%ig. Sagrotanlsg. Abwaschen mit einem Schwamm, Nachspülen mit klarem W. u. Trocknen an der Luft. (Draeger-H. 1936. 3263—64. Juli/Aug. Berlin, Militärärztl. Akademie.)

MIELENZ.

Hetzel, *Bemerkungen zu: „Zur Frage der Gasmaskendesinfektion“ von Weidner.* (Vgl. vorst. Ref.) Gegenüberstellung von Vor- u. Nachteilen der Desinfektionsmethodik bei Verwendung von Formalin (Verdampfungsverf.) u. von Sagrotan (nasses Verf.) (Draeger-H. 1936. 3264—66. Juli/Aug. Essen.) MIELENZ.

Hetzel, *Geruchsbelästigungen beim Gebrauch mit Formalin und Ammoniak desinfizierter Gasschutzgeräte und deren Verhütung.* Verdampft das für die Desinfektion erforderliche Formalin nicht vollständig, so können sich Reste bei der Nachvergasung mit NH₃ mit diesem zu Methylamin umsetzen, das zu Geruchsbelästigungen führt. Abhilfe ist dadurch erreicht worden, daß zwei Ampullenhalter verwandt werden, durch die eine getrennte Vergasung von Formalin u. NH₃ gewährleistet ist. (Draeger-H. 1936. 3242—44. Juli/Aug. Essen.) MIELENZ.

W. P. Venemans, *Schaum als Löschmittel.* Vortrag über die verschiedenen Anwendungformen u. Geräte. (Ingenieur [s-Gravenhage] 51. Nr. 30. W. 106—09. 24/7. 1936.) R. K. MÜLLER.

Kohsan, *Ein neues Verfahren zum Ablöschen von brennenden Flüssigkeiten mit Wasser.* Der durch Verwendung neuartiger Strahlrohdüsen erzeugte Sprühstrahl ermöglicht systemat. Erfolge bei der Bekämpfung von Fl.-Bränden mit W. sogar in solchen Fällen, in denen Löschung mit CO₂ oder Kometschaum nicht oder wenigstens langsamer gelingt. Ein anderes Prinzip liegt dem „Mulsifyre“-System der Firma MATHER & PLATT LTD., Manchester, zugrunde, bei dem mit Hilfe besonders geformter W.-Verteiler eine nicht mehr brennbare Emulsion von W. u. brennbarer Fl. erzeugt wird. Die Wirkungsweise u. verschiedene Einzelheiten des Systems (automat. Absperrventil, Überflutungsventil) werden beschrieben. Ein Vorteil des Verf. ist, daß keine bleibende Emulsion gebildet wird, sondern eine Rückbildg. möglich ist. (Feuerschutz 16. 148—50. Sept. 1936. Berlin.) R. K. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erzeugung von Sauerstoff, insbesondere für Atemzwecke* unter Verwendung von Chloraten oder Perchloraten in Form von Preßlingen durch Erhitzen. Die Preßlinge sind in einer geschlossenen Patrone untergebracht u. sind darin unter Verwendung eines Wärmeisoliermaterials allseitig nach außen hin gegen Temp.-Einflüsse u. gegen Stoß geschützt. Außerdem ist in dem Ansatzstück ein Filtermaterial angeordnet. (E. P. 451 170 vom 16/4. 1936, ausg. 27/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Dr. Hugo Stoltzenberg und Johannes Stapelfeldt, Hamburg, *Atemschutzfilter mit gekörnter Filtermasse*, dad. gek., daß 1. die Filterkörner aus elast., durchlässiger tier. oder pflanzlicher Faserstoffmasse bestehen u. in dem Filtergehäuse unter Druck eingelagert sind, — 2. die Filter mit gasbindenden Chemikalien getränkt sind, — 3. jedes Filterkorn im Innern ein gekörntes Adsorptionsmittel, z. B. akt. Kohle, enthält, — 4. jedes Filterkorn aus einem Gemisch von Zellstoff u. pulverförmiger akt. Kohle besteht, — 5. in die aus gekörnter Faserstoffmasse bestehende Filtermasse ein gekörntes, starres Adsorptionsmittel, z. B. akt. Kohle, eingelagert ist. Das Filter stellt eine Vereinigung von physikal. u. chem. Filter dar. Infolge der Elastizität u. rauen Oberfläche der Faserstoffmassekörner weisen diese eine größere Unempfindlichkeit gegen Stoß u. Schlag auf. Der Atemwiderstand u. das Gewicht sind gering. Die Filterbüchse kann durch einfaches Einfüllen neuer Körner von dem Maskenträger selbst erneuert werden. (D. R. P. 635 674 Kl. 61b vom 21/11. 1931, ausg. 21/9. 1936.) HOLZAMER.

Howard H. Baker, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Trocknungsmittel*, bestehend aus einer Mischung von Wachs u. hygroskop. Substanzen, z. B. CaCl₂, p-Dichlorbenzol, NaCl. Das Mittel, das insbesondere zum *Trocknen der Luft* in größeren Räumen vorgesehen ist, soll lange haltbar sein. (A. P. 2 039 512 vom 12/8. 1933, ausg. 5/5. 1936.) HORN.

Minimax Akt.-Ges., Deutschland, *Feuerlöschen* unter Verwendung eines Gemisches von fl. CO₂ u. Alkylbromiden, wie *Methyl-* oder *Athylbromid*. Beim Ausströmen des Gemisches aus dem Feuerlöscher bildet sich ein Schnee oder eine pastenförmige M. (F. P. 801 720 vom 6/2. 1936, ausg. 14/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

L. M. Krimski, U. S. S. R., *Feuerlöschmittel*. NaHCO₃ wird 1 Stde. mit einem Lakritzextrakt von D. 1,05 behandelt, vom überschüssigen Extrakt abgetrennt u. bei 30° getrocknet. (Russ. P. 47 902 vom 6/11. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Zentralni nautschno-issledowatelski protiwoposharni laboratorii, U. S. S. R., *Feuerlöschmittel*. Als Schaummittel wird getrocknete Sulfitcelluloseablauge verwendet,

die auf 200—300° erhitzt wurde. (Russ. P. 47 552 vom 6/7. 1935, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Gasreinigung, Schaumerzeugung für Feuerlöschzwecke oder dergleichen*. Zur Erzeugung von Schaum aus wss. Lsgg. von Netzmitteln u. in feiner Verteilung in diese eingeführte Luft oder Gase werden dem W. Netzmittel u. außerdem Lösungsmm. von folgender Zus.: $R_1-O-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2-O-R_2$ (R_1 ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest, R_2 ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, u. n ist 1, 2 oder 3, es kann auch = 0 sein, falls R_1 oder R_2 oder beide organ. Reste sind) einverleibt. Den zur Erzeugung von Schaum angewandten W. enthaltenden Mischungen können ferner noch Harnstoff, Thioharnstoff, abgebaute Eiweißsubstanzen oder dgl. zugesetzt werden. (E. P. 435 351 vom 8/10. 1934, ausg. 17/10. 1935. D. Prior. 6/10. 1933.) E. WOLFF.

F. C. Moore, *Safety principles in mines*. London: Blackwell 1936. 1 s. 6 d.

III. Elektrotechnik.

N. A. Spiegel, *Zur Frage der Verteilung der Stromdichte in elektrolytischen Wannen ohne Metallabscheidung*. Vf. bestimmt durch Potentialmessungen mit Fl.-Sonde (Hg/HgO in 7-n. KOH) u. Strommessungen die Stromverteilung bei der Elektrolyse von 7-n. KOH. Zunächst werden 2 gleichnamige flache Elektroden in verschiedenem Abstände von einer 3. von entgegengesetztem Vorzeichen u. doppelter Größe so angebracht, daß der ganze Querschnitt des Elektrolyten erfüllt ist. Hierbei treten Abweichungen von der Formel von HARING u. BLUM (Trans. electrochem. Soc. 44 [1923]. 313) auf. Ferner wird die Stromverteilung an Elektroden bestimmt, die aus jalousieartig schräg übereinander (Typ CASALE) oder aus senkrecht nebeneinander (Typ HOLMBOE) angeordneten Eisenstreifen bestehen. Bei der zuletzt genannten Art arbeitet in den meisten Fällen, besonders an der Kathode, nur der vordere Teil. Gleichmäßiger ist die Stromverteilung bei der zuerst genannten Art. Bei einem Abstand der einzelnen Streifen von 30 mm u. einem Neigungswinkel von 60° ist die Verteilung über die halbe Tiefe konstant u. fällt dann erst ab. Auch hierbei werden Abweichungen von der Formel von HARING festgestellt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 611—30. 1936. Moskau, Staatl. Stickstoffinst. Sektor f. Elektrochemie.) BAYER.

J. B. Bowen, *Erhaltung von Isolatoren durch Vercadmung*. Als Ursache der durch eine Hochspannungsleitung bewirkten Störung des Rundfunkempfanges wurde schlechter Kontakt zwischen den Metallteilen benachbarter Isolatoren, der zu Entladungen führte, erkannt. Dieser war durch rasche Korrosion unter dem Einfluß von Salznebeln entstanden. Überziehen mit Cd, welches Metall nach dem Ergebnis von Kurzprüfungsverss. ausgewählt wurde, schuf Abhilfe. (Electr. Wld. 106. Nr. 37. 41—42. 110. 112. 12/9. 1936. San Diego, Calif., San Diego Cons. Gas & Electric Comp.) KUTZ.

P. Mabb, *Isolierlacke*. Eigg. u. Anwendung der Lacke für Wickelungen. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 6. 312—15. Okt. 1936.) WILBORN.

—, *Eine neue Elektroisierfolie „Vinisol“*. Übersicht über die physikal. u. chem. Eigg., sowie über die Verwendung der von der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. aus dem Kunststoff *Igelit PC* hergestellten Vinifolbänder. (Kunststoffe 26. 205—06; Plast. Massen Wiss. Techn. 6. 339—40. Okt. 1936.) W. WOLFF.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Überspannungsableiter* von porösem oder körnigem Aufbau, insbesondere aus SiC-Krystallen, dad. gek., daß er einen Stoff enthält, der bei Erwärmung in ein nichtleitendes Gas übergeht oder ein solches abgibt. Hierfür kommen z. B. isolierende Fll., wie Öl, u. H_3BO_3 in Frage. (Oe. P. 146 325 vom 15/2. 1935, ausg. 25/6. 1936. A. Prior. 15/3. 1934.) H. WESTPHAL.

N. V. Molybdenum Co. Amsterdam, Holland, *Legierungen für elektrische Kontakte*. Die Legierungen nach dem Hauptpat. (Hauptbestandteil Cu, Ag u./oder Au u. 0,1 bis 10% Cd) sollen zwecks Kornverfeinerung noch einen Geh. an B von 0,1—5% aufweisen. Der B-Geh. wirkt außerdem günstig auf die Entionisierung des Lichtbogens. Ferner bleiben die Kontakte, die sich besonders gut für Luftschalter eignen, immer blank, weil sich Cu-Oxyde an den Kontaktflächen nicht halten können. Beispiele für geeignete Legierungen: 1. 96,5% Cu, 3% Cd, 0,5% B; 2. 94,7% Cu, 4% Ag, 1% Cd,

0,3% B. (F. P. 46 598 vom 10/9. 1935, ausg. 10/7. 1936. D. Prior. 12/9. 1934. Zus. zu F. P. 792 568; C. 1936. II. 835.) GEISZLER.

London Electric Wire Co. & Smiths Ltd. und **Michael John Crowley**, London, England, *Leiter für Freileitungen*, bestehend aus einem Tragdraht u. einem stromleitenden Draht. Um das Auftreten elektrochem. Spannungen zwischen dem aus Cu oder Cu-Legierungen bestehenden Leiter u. dem Tragdraht zu verhindern, wird dieser aus Cu-Legierungen mit z. B. 3% Sn oder 5% Al oder aus Al-, Mn- oder P-Bronzen hergestellt. (E. P. 448 187 vom 30/11. 1934, ausg. 2/7. 1936.) H. WESTPHAL.

Liverpool Electric Cable Co. Ltd., übert. von: **Alfred Ellis Hughes**, London, England, *Isolierung für elektrische Kabel*. Sie besteht aus einer chlorierten organ. Verb. u. So, u. einer Hülle aus Faserstoff, besonders aus Asbest, der mit Stoffen getränkt wird, die bei Erhitzung Gase zum Erstickten von Flammen entwickeln. Als Tränkmittel dienen z. B. Silicate, Celluloseester, Harz, Gummi, Gelatine, Casein, Stärke u. Dextrin. Das Kabel ist prakt. nicht brennbar. (E. P. 450 681 vom 22/12. 1934, ausg. 20/8. 1936.) H. WESTPHAL.

W. D. Leiwand, U. S. S. R., *Elektrische Isoliermassen aus Cellulose und regenerierter Viscose*. Filme o. dgl. aus Cellulose oder regenerierter Cellulose werden mit einer Pb-Acetatlg. u. dann mit einer Boraxlg. behandelt. (Russ. P. 47 727 vom 15/4. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, Deutschland, *Elektrische Schalttafel aus Isolierpreßmasse*, die aus einem Kondensationsprod. (I), aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren, einem Öl-Harzgemisch, Asphalt u. einem Füllstoff, insbesondere Asbest, besteht, dem Zement mit der zu seiner Erhärtung nötigen W.-Menge zugesetzt ist. Die Herst. erfolgt beispielsweise folgendermaßen: Die aus trocknenden Ölen, z. B. Leinöl, Holzöl u. dgl., u. einem Naturharz, wie Kopalharz, bestehende Mischung wird zu gleichen Teilen mit Asphalt gemischt, zweckmäßig nach Zusatz von Trockenstoffen wie Mn-Linoleat ca. 12 Stdn. auf 230° erhitzt, nach Abkühlung auf 145—150° mit einer kleinen Menge Fettsäure, z. B. Leinölfettsäure, versetzt u. dann bei 115° mit einer gleichen Gewichtsmenge von I innig gemischt. 19 Teile dieser Mischung werden endlich mit 80 Teilen Asbest u. 30 Teilen Portlandzement gemischt, bei ca. 150—600 kg/qcm k. gepreßt u. bei Temp. zwischen 65—115° gebacken u. gehärtet. (D. R. P. 626 985 Kl. 21 c vom 17/3. 1933, ausg. 6/3. 1936. A. Prior. 18/3. 1932.) H. WESTPHAL.

Steatit-Magnesia Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung elektrischer Widerstände*. Kunstharz wird außer mit fein verteilten leitenden oder halbleitenden Stoffen mit Katalysatoren gemischt, die das Härten beschleunigen, in Formen gepreßt u. in diesen durch Erhitzung gehärtet. Als Katalysatoren dienen anorgan. Säuren, wie HCl, Basen, wie NH₄OH u. Salze, z. B. das Na-Benzolat. Das Verf. ermöglicht die Herst. der Widerstände bei niedrigeren Temp. als bisher. (F. P. 801 942 vom 17/2. 1936, ausg. 21/8. 1936. D. Prior. 30/4. 1935.) H. WESTPHAL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Reinhold Reichmann**, Berlin), *Elektrischer Heizwiderstand für hohe Temperaturen*, dad. gek., daß der Widerstandsdraht in einem Hohlkörper aus einem hochgesinterten, unplast. Metall-oxid, insbesondere einem Oxyd von Al, Mg, Be u. dgl., angeordnet ist u. die gasdichte Einführung des Widerstandsdrahtes mittels eines mit dem Hohlkörper u. dem Draht verschmolzenen Glases erfolgt. Hierfür eignen sich besonders das sogenannte Mo-Glas u. Kalihartgläser. (D. R. P. 625 847 Kl. 21 h vom 26/11. 1932, ausg. 17/2. 1936.) H. WESTPHAL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Depolarisationsmassen aus Naturbraunstein*, dad. gek., daß zunächst ein Teil des im Braunstein enthaltenen MnO₂ vorzugsweise 20—25%, durch Rösten in Mn₂O₃ übergeführt wird, worauf das gebildete Mn₂O₃ mit Säuren oder sauren Salzen ausgelaugt u. das gel. Mangan ohne Abtrennung vom Rückstand als Hydroxyd mittels alkal. Mittel auf den Braunstein gefällt wird, worauf diese Mischung der Manganoxyde mit oxydierenden Stoffen nachbehandelt wird. (Oe. P. 146 312 vom 11/10. 1935, ausg. 25/6. 1936. E. P. 446 624 vom 14/10. 1935, ausg. 28/5. 1936. Beide: D. Prior. 24/12. 1934.) HORN.

Max Volmer, Neubabelsberg-Steinstücken, Deutschland, *Elektroden für nicht luftdicht abgeschlossene elektrische Bogenlampen zur Körperbestrahlung*. Sie bestehen aus stromleitenden, nicht oder schwer oxydierbaren Stoffen, wie Oxyden, Nitriden, Carbiden oder Silicaten, die oxydable Stoffe entweder gar nicht oder nur in kleiner Menge zur Erleichterung der Lichtbogenzündung enthalten. Eine besonders gute

Ausbeute an ultraviolettem Licht ergibt sich bei Verwendung der Oxyde von Fe, Ni, Ti, Cr, V, Bi, Sn usw., während zur Erniedrigung des Abbrandes u. zur Dauerbestrahlung hochfeuerfeste u. schwer verdampfbare Oxyde wie die von Zr u. Mg verwendet werden. Die Herst. der Elektroden erfolgt nach dem Zus.-Pat. dad., daß die Oxyde ganz oder anteilig in frisch aus wss. Lsgg. gefälltem Zustande gemischt u. nach Befreien von überschüssig gebundenem W. durch Erhitzen oder Verglühen nach dem in der Keramik bekannten Trockenpreßverf. zu Formstücken verarbeitet werden. (D. R. PP. 616 241 Kl. 21 g vom 22/1. 1932, ausg. 23/7. 1935, 628 402 [Zus.-Pat.] Kl. 21 g vom 3/7. 1934, ausg. 3/4. 1936.)
H. WESTPHAL.

E. D. Mac Arthur, Electronics and electron tubes. London: Chapman & H. 1936. (173 S.) 12 s. 6 d.

IV. Wasser. Abwasser.

Emm. Pozzi-Escot, *Über die Mineralwässer von Arequipa in Peru*. Bei Arequipa entspringen in etwa 3500 m Höhe in den Anden verschiedene Mineralquellen, die medicin. verwendet werden. Vf. teilt mit, daß er nach einer intensiven Erdbewegung mit Anzeichen von Aktivität des Vulkans Misti eine vorübergehende, in einigen Intervallen period. wiederkehrende Anomalie bei einer Thermalquelle beobachtete; besonders ein hoher Geh. an freiem Cl, war auffällig. — In einer anderen Thermalquelle aus derselben Gegend wurde etwa 0,000 04 g Na₂JO₃ im Liter gefunden. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1382. Juli 1936.)
SKALIKS.

Stanko Miholić, *Die Schwermetalle in natürlichen Mineralwässern*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 2105.) Zu den früher angegebenen drei Gruppen von Schwermetalle enthaltenden Mineralwässern sind noch zwei weitere hinzuzufügen, die durch einen Geh. an U oder dessen radioakt. Umwandlungsprodd. oder an Cu gekennzeichnet sind. Diese Gruppen entstammen verschiedenen geolog. Formationen. Vf. erörtert verschiedene Möglichkeiten, den Zusammenhang zwischen dem Vork. der Schwermetalle in Mineralwässern u. ihrem tekton. Ursprung zu erklären. (Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie [jugoslaw.: Glassnik chemiskog Drushtwa Kralewine Jugoslawije] 6. 217—34. 1935. Belgrad, Medizin. Fakultät. Chem. Lab. [Orig.: kroat.; Ausz.: engl.]
R. K. MÜLLER.

Rolf Steenhoff, *Einiges über die chemisch-technischen Probleme der Mineralwasserindustrie*. Vortrag. (Tekn. Tidskr. 66. Nr. 41. Kemi 73—75. 10/10. 1936.) BECKMANN.

František Kanhäuser und Jindřich Flek, *Beitrag zur Reinigung der Oberflächenwässer*. Die Reinigung des Oberflächenwassers von Uherce, welches einen schlammigen Geruch u. Geschmack hat, wurde erfolgreich durchgeführt mit 40 mg Al₂(SO₄)₃ pro Liter, Nachbehandlung mit 4 mg CaO u. 2 g Carboraffin. Schließlich wird mit 3 mg Cl₂ chloriert u. durch Filtrieren mit Hydraraffin entchlort. (Plyn, Voda zdravotní Technika 16. 204—07. 1936.)
SCHÖNFELD.

S. W. Brujewitsch und J. I. Pletnikowa, *Bestimmung von Phosphaten in trüben und gefärbten natürlichen Wässern*. Bei trüben u. gefärbten natürlichen Wässern versagt die übliche Molybdatmethode zur P₂O₅-Best. Das einfachste Verf. der Entfernung suspendierter Substanzen ist die Filtration durch bakteriolog. Membranultrafilter. Gefärbte Koll. kann man ohne Beeinflussung des Phosphatgeh. entfernen, indem man sie zum größten Teil durch Fällung von BaSO₄ mit schwachem H₂SO₄-Überschuß koaguliert u. mitreißt; man verwendet hierbei für 200 cem W. 1 cem 8%ig. H₂SO₄ + 1 cem 10%ig. BaCl₂ in der Kälte oder unter Erhitzen u. läßt mindestens 2 Stdn. stehen. Um die verbleibende Färbung zu berücksichtigen, muß man bei der colorimetr. Best. die Kompensationsfarbskala benutzen. Die Koagulation wird erst nach vorausgehender Ultrafiltration vorgenommen, da bei unmittelbarer Behandlung des trüben W. mit der zur Mitfällung nötigen Säure der in den suspendierten Teilchen enthaltene P₂O₅-Anteil mehr oder weniger in Lsg. gehen u. zu hohe P₂O₅-Werte vortäuschen kann. Es ist bei Best. des gesamten in trüben Wässern enthaltenen P₂O₅ darauf zu achten, daß nicht nur der gel. Anteil berücksichtigt wird, sondern auch der in den suspendierten Verunreinigungen enthaltene, der unter Umständen die größere Hälfte des Gesamt-P₂O₅ ausmacht. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 925—31. 1936. Moskau, Sanit. Inst. Erisman, Hydrochem. Labor.)
R. K. MÜLLER.

Abraham Sidney Behrmann, Chicago, Ill., V. St. A., *Behandlung von Flüssigkeiten*. Zur Behandlung von W. bzw. anderen Fl. u. von Gasen dienen an akt. Kohle (I) adsorbierte Stoffe, die lediglich nach Maßgabe ihres Verbrauchs durch die im W. bzw. in der Fl. enthaltenen Stoffe an die Fl. abgegeben werden. Z. B. dient zur Entfernung reduzierender S-Verbb. aus W. an I adsorbiertes, d. h. aus seiner wss. Lsg. durch I aufgenommene J. Mittels desselben I läßt sich W. sterilisieren; an I adsorbiertes $K_2Cr_2O_7$ dient zur Überführung von wss., mit H_2SO_4 angesäuertem A. in Acetaldehyd. Mittels an I adsorbierter HNO_3 läßt sich die Alkalinität von W. z. B. im Anschluß an die Kalk-Sodareinigung beseitigen. Mittels an I adsorbiertem $KMnO_4$ lassen sich Gase von SO_2 befreien, die gleiche Kohle kann zur *Enteisenung und Entmanganung von W.* dienen, sowie zur Überführung von gel. Fe II-Salzen in Fe III-Salze. (A. P. 2 055 475 vom 5/5. 1930, ausg. 29/9. 1936.) MAAS.

Charles H. Lewis, Harpster, übert. von: **Oliver M. Urbain** und **William R. Stemen**, Columbus, O., *Wasserreinigung*. Zur Entfernung von Stoffen, die die COOH- oder eine reaktionsfähige CO-Gruppe enthalten u. auch von unangenehmen Geruchs- u. Geschmacksstoffen dient chlorierte u. mit N_2H_4 nachbehandelte Kohle. Es können alle Kohlen von Braunkohle bis Anthrazit angewendet werden. Die Chlorierung erfolgt bei Temp. unterhalb 125° , gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie J, Fe, S, Pb; die Nachbehandlung mit N_2H_4 bzw. seinen Salzen u. Monoacylderivv. erfolgt in wss. CH_3OH - oder Paraffinölslg. in Ggw. von nicht mehr als 10% anorgan. Basen wie NaOH, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie metall. Cu, Cd, Sb, bei gewöhnlichem oder Überdruck. Das Kohlenprod. wird als Filter oder in Aufschlämmung verwendet. (A. P. 2 050 398 vom 10/5. 1935, ausg. 11/8. 1936.) MAAS.

Frank Richard Theroux and others, Laboratory manual for chemical and bacterial analysis of water and sewage; 2nd ed.; rev. and enl. New York: McGraw-Hill 1936. (238 S.) 8°. 2.50.

V. Anorganische Industrie.

Arthur F. Taggart, *Flotation von Nichtmetallen*. Die Darlegungen betreffen zwei Verff. (A. PP. 1467354 u. 1968008; C. 1923. IV. 920 bzw. 1935. I. 4419) zur Flotation von Floridaphosphaten o. dgl. u. oxyd. Erzen, wobei die SiO_2 -haltigen Stoffe zurückbleiben. (Engng. Min. J. 137. 90—91. 1936.) DREWS.

Gomonet, *Fortschritte auf dem Gebiete der Herstellung von Sauerstoff und von sauerstoffangereicherter Luft*. Es wird eine Sauerstoffanlage, die von der Firma L'AIR LIQUIDE, Paris, u. M. FRÄNKEL entwickelt wurde, u. ihre prakt. Verwendung zur Erzeugung sauerstoffangereicherter Gebläsewindes (vgl. W. LENNINGS, C. 1935. II. 581. 3002) beschrieben. (Rev. Métallurgie 33. 560—65. Sept. 1936.) FRANKE.

C. R. Houseman, *Industrielle Sauerstofferzeugung*. In der Reihenfolge ihrer Entstehung werden die bekannten Verff. zur Zerlegung von Luft (LINDE, CLAUDE, HEYLANDT, SOC. L'AIR LIQUIDE, FRÄNKEL), sowie die elektrolyt. Methoden der W.-Zers. (GARUTI, SCHMIDT, SIEMENS, SCHOOP, KNOWLES, INTERNATIONAL OXYGEN CO., PECHKRANZ, NOEGGERATH) geschildert. (Engineer 162. 43—46. 10/7. 1936.) DREWS.

B. Finzi Contini und **G. Tedeschi**, *Untersuchungen über ein neues Verfahren zur Verbrennung pulverisierter Pyrite*. Nach einem Überblick über den Stand der Technik u. die theoret. Grundlagen beschreiben Vff. eine Vers.-Apparatur: Die aus feuerfesten Al_2O_3 -Steinen mit Fe-Mantel konstruierte Verbrennungskammer hat ein Innenvol. von ca. 50 l, anschließend folgt ein Wärmeaustauscher (bei techn. Ausführung ein Kessel); nach Abscheidung der Ascheteile werden die gekühlten Gase in einem Turm mit Sodalsg. im Gegenstrom gewaschen. Der staubförmige Pyrit wird zusammen mit der Primärluft u. der vorgewärmten Sekundärluft von unten in den Ofen eingeführt. Bei Betriebsbeginn wird mit Leuchtgas angeheizt. Der suspendierte Pyrit entzündet sich sofort, auch schon wesentlich unterhalb der im Vorheizter erreichten Temp. von 1300° . Bei den Verss. wird ein Cu-haltiger Pyrit mit 36,7% S u. ein Pyrit mit 45% S verwendet, die Mahlung erfolgt auf ca. 3% Rückstand auf dem 4900-Maschensieb u. 50% Rückstand auf dem 16000-Maschensieb. Die erzielte SO_2 -Konz. beträgt ca. 13% (theoret. 15,4%). Die Asche enthält ziemlich viel Fe_2O_3 . Der Verlauf der Verbrennung zeigt Ähnlichkeit mit der Kohlenstaubverbrennung. Der angewandte Durchsatz beträgt 10 kg/Stdc. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 445—48. Sept. 1936. Bologna, Höh. Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

W. N. Schulz, *Intensivierung des Schwefelsäure-Turmprozesses*. Vf. bespricht die Arbeitsweise der aus 7 Türmen bestehenden Anlage „W o i k o w“ u. erörtert theoret. u. an Hand von Verss. die Möglichkeiten zur Intensivierung des Prozesses. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 13. 897—905. Aug. 1936.) BAY.

S. D. Stupnikow, *Zur Frage der Intensivierung der Schwefelsäurefabrikation. Dreiturmverfahren von Stupnikow*. Vorschläge zur Verbesserung des Turmverf. der H₂SO₄-Gewinnung. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 361—64. 1935.) KLEVER.

G. K. Boresskow, *Vanadiumkatalysatoren zur Schwefelsäurefabrikation*. Zusammenfassender Vortrag über den durch K oder Ba aktivierten Stannozeolithvanadiumkatalysator (vgl. C. 1932. I. 2365) u. über die Erfahrungen bei der techn. Verwendung desselben. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 159—66. 1935.) KLEVER.

I. J. Adadurow, *Vanadiumkatalysatoren zur Schwefelsäurefabrikation*. Zusammenfassender Vortrag über V₂O₅-Katalysatoren, insbesondere über die Arbeiten des Vf. über den V₂O₅-SnO₂-BaO-Katalysator. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 154. 1935.) KLEVER.

I. J. Adadurow und D. W. Gernet, *Erhöhen der Wärmewiderstandsfähigkeit von Chromkatalysatoren*. Ausgehend von ihrer Anschauung, daß Sinterung u. Rekrystallisation die Ursache der Aktivitätsverminderung von Katalysatoren sind, legen Vf. dar, welche Ansprüche an Zusätze zu stellen sind, wenn sie die therm. Beständigkeit erhöhen sollen. Demnach soll das Ion des eingeführten Elementes möglichst groß sein im Vergleich zu den umgebenden Ionen; es soll möglichst mehrere Wertigkeitsstufen besitzen, aber möglichst in der niedrigsten Wertigkeitsstufe vorliegen. Da der früher untersuchte Cr-Sn-Ba-Katalysator (vgl. C. 1936. II. 2082) bei 600° nicht genügend beständig ist, werden statt Ba besser wirkende Zusätze gesucht. Ersatz durch Al, das einen kleineren Ionenradius hat als Ba, führt, in Übereinstimmung mit der Theorie, nicht zum Ziel. Ein Cr-Sn-Al-Katalysator setzt bei der Raumgeschwindigkeit (= RG) 81 optimal 92% um (560°). Dagegen entspricht Sb den oben gestellten Anforderungen. Ein Cr-Sn-Katalysator mit Zusatz von 3% SbCl₃ setzt bei RG 60 u. 7% SO₂ in Luft optimal ca. 99% bei 400° um; seine Zündtemp. liegt also sehr niedrig. Nach 3-std. Erhitzen auf 600° ist die optimale Umsetzung noch 98,7% (410°), nach weiteren 7 Stdn. 98,5% (410°). Nach derselben Zeit ist bei RG 100 der optimale Umsatz 97,8% (432°), bei RG 140 96,8% (452°). Nach weiteren 20 Stdn. Erhitzungsdauer bei 600° ist der optimale Umsatz bei RG 60 98,4% (430°), bei RG 140 96,7% (448°). Der Cr-Sn-Sb-Katalysator ist daher als widerstandsfähig zu bezeichnen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 603—10. 1936. Charkow, Chem.-Technolog. Inst. „Kirow“. Lab. f. Katalyse.) BAYER.

W. L. Wolkow und A. M. Günstling, *Gewinnung von Phosphorsäure nach der Methode der Phosphoroxydation durch Wasser unter Druck*. Eine Apparatur zur kontinuierlichen Ausführung der P-Oxydation, bestehend aus 3 Pumpen (je 1 für P, W. u. Katalysatorlsg.), gasbeheiztem W.-Vorwärmer, Rk.-Gefäß, Abstreifer für die gebildete H₃PO₄ u. den erforderlichen Drosselorganen wird beschrieben. Bei P: H₂O = 1: 5—1: 7, 150—200 at Arbeitsdruck, 300—330° Rk.-Temp. u. Zusatz von 1% NiO (als NiSO₄-Lsg.) war die erhaltene H₃PO₄ 10—35%ig. 5—10% des P lagen darin als H₃PO₃ vor. Der erhaltene H₂ war frei von PH₃ bzw. enthielt nur Spuren davon. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 13. 905—11. Aug. 1936. Staatl. Hochdruck-Inst.) BAYER.

P. P. Budnikow, *Über feuerfeste Materialien für Ofenfutter bei der thermischen Destillation von Phosphor aus Phosphoriten*. Entspricht im wesentlichen der C. 1935. I. 2422 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 472—83. 1935.) R. K. MÜLLER.

Franz Volk, *Die Herstellung von Wasserstoff nach dem amerikanischen M. M. C.-Verfahren, Bauart VIAG*. Das M. M. C.-Verf. beruht auf der bekannten Umsetzung von CO mit W.-Dampf zu CO₂ u. H₂, wobei ein hochakt. Fe-Katalysator benutzt wird, der bereits zwischen 300 u. 400° wirksam ist. Unter hohen Drucken sind katalyt.

Nebenrkk., wie Bldg. von CH₄ oder CH₃OH, nicht zu befürchten. Der verwendete Kontakt (in Form kleiner fester Brikette) ist unempfindlich gegen S-Verbb. u. andere Kontaktgifte, wie O₂, KW-stoffe. (Z. kompr. flüss. Gase **32**, 33—37. 1936.) DREWS.

A. T. Coons, Kochsalz, Brom, Calciumchlorid und Jod. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3884.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mincs. Minerals Yearbook 1936. 915—30.)

PANGRITZ.

W. I. Sskolow, Über die Zusammensetzung der Niederschläge im Destillationsapparat bei der Ammoniak-sodafabrikation. Die Ansätze in den Dest.-App. der Ammoniak-sodaerhst. bestehen aus hellen u. dunklen Schichten. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Gips, die letzteren aus der bisher noch nicht beschriebenen Verb. CaSO₄·CaO·H₂O. Die mkr. Unters. ergab Ähnlichkeit mit dem Anhydrit. Das Lichtbrechungsvermögen ist: N_g = 1,592, N_r = 1,578. N_g—N_r steht dem Werte für Gips nahe. Nach Zerkleinerung u. Vermischen mit W. erstarrt das Prod. zu einer festen, harten M. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **13**, 925—26. Aug. 1936.)

BAYER.

H. O. Chute, Magnesiahilfsquellen in den Vereinigten Staaten. Es wird u. a. auf das Meerwasser u. Dolomite als Magnesiaquelle verwiesen. Auch aus Deutschland eingeführter Carnallit könnte auf MgCl₂ oder MgSO₄ verarbeitet werden. (Ind. Engng. Chem. **28**, 846. 1936.)

DREWS.

J. A. Taylor und **F. K. Cameron**, Die Nutzbarmachung von Alunit durch Alkalischnmelze. (Vgl. C. 1936. II. 353.) Im Anschluß an die früheren Verss. wird gezeigt, daß das Erhitzen bei der Verarbeitung von Alunit durch Schmelzen mit K₂SO₄ u. Kohle in einem mit Alundum ausgekleideten Drehrohren erfolgen kann. Nach Auslaugen mit W. von 40—50° kann man durch Verdampfen K₂SO₄ in guter Ausbeute u. mit hohem Reinheitsgrad gewinnen, der geringfügige Rest im Gemisch mit K₂CO₃ u. etwas W. kann in den Prozeß der Alunitzers. zurückgeführt werden. (Ind. Engng. Chem. **28**, 1238—39. Okt. 1936. Chapel Hill, N. C., Univ.)

R. K. MÜLLER.

William George Jack, Ontario, Canada, Herstellung von Schwefeldioxyd. Das zur Herst. von fl. SO₂ durch Lösen in W., Austreiben, Entwässern u. Abkühlen des SO₂ bestimmte Gas wird gewonnen, indem man S durch unvollkommene Verbrennung vergast u. das Prod. der unvollkommenen Verbrennung unter Zutritt von Luft zu SO₂-haltigem Gas verbrennt. Die Austreibung des SO₂ aus den wss. Lsgg. kann in 2 Stufen erfolgen. (Can. P. 356 703 vom 5/4. 1934, ausg. 24/3. 1936.)

NITZE.

Harmon E. Keyes, Miami, Ariz., V. St. A., Verwertung von Schwefeldioxyd enthaltenden Gasen. SO₂-haltige Gase werden mittels einer FeSO₄-Lsg. gewaschen u. mit Luft behandelt, bis eine Fe₂(SO₄)₃-Lsg. entstanden ist, die noch freie H₂SO₄ enthält. Das Verf. wird fortgesetzt, bis die H₂SO₄ eine gewünschte u. im voraus berechnete Konz. erreicht hat. Die Luft wird unter Überdruck angewendet. (A. P. 2 055 082 vom 4/9. 1931, ausg. 22/9. 1936.)

NITZE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Durchführung exothermer katalytischer Gasreaktionen. Die umzusetzenden Gase führt man im Wärmeaustausch mit der Kontaktmasse (I), die in zu Bündeln vereinigten Katalysatorrohren (II) untergebracht ist. Die I ist unterteilt. Die II werden an den Stellen, wo Überhitzungen vermieden werden sollen, zweckmäßig an von I freigehaltenen Stellen, durch einen zusätzlich kälteren Frischgasstrom bespült. Der zusätzliche Gasstrom tritt sodann mit dem im Wärmeaustausch geführten Gas in die I ein. Das Verf. dient insbesondere zur Oxydation von SO₂. (E. P. 444 898 vom 28/9. 1934, ausg. 30/4. 1936.)

HORN.

Calco Chemical Co., Inc., Bound Brook, übert. von: **Alling P. Beardley**, Plainfield, N. J., V. St. A., Durchführung katalytischer Reaktionen. Die Durchführung exothermer katalyt. Gasrkk., z. B. die Oxydation von SO₂ zu SO₃ wird derart vorgenommen, daß die Ausgangsgase im Wärmeaustausch mit den den Katalysator enthaltenden Rohren von unten nach oben durch das alle Rohre umfassende Rk.-Gefäß u. dann durch einen wärmeisolierten Schacht, also ohne Wärmeaustausch mit den Kontaktrohren, von oben nach unten geführt werden, um sodann unten in die Rohre eingeführt von unten nach oben den Katalysator zu durchstreichen. (A. P. 2 042 922 vom 4/8. 1933, ausg. 2/6. 1936.)

HORN.

Carlo Luzzatti und **Celestino Ficai**, Bologna, Herstellung von Brom und Bromiden. Die bromhaltigen Mutterlaugen, aus denen Br₂ durch Cl₂ in Freiheit gesetzt wird, werden unter Vakuum auf Temp. von etwa 35° erhitzt. Auch die Trennung von Br₂ u. W. erfolgt im Vakuum. Nach Reinigung von Cl₂, z. B. durch Umsetzung

mit Fe, wird Br₂ selbst sowie die Br-Verbb. in großer Reinheit gewonnen. Hierfür wird eine besondere Vorr. beansprucht. (It. P. 290 952 vom 23/6. 1930.) NITZE.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **Coulter W. Jones**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Herstellung von Bromiden*. Man läßt Br₂ in Ggw. von NH₃ auf Alkalihydroxyd einwirken. Br₂ wird in Form eines reinen Br₂-beladenen Luftstromes angewendet. (Can. P. 356 778 vom 21/3. 1934, ausg. 24/3. 1936.) NITZE.

Aktiebolaget Kemiska Patent, Schweden, *Herstellung von Phosphorsäure*. Aus CaO u. P₂O₅ enthaltenden Stoffen, wie Rohphosphaten, gewinnt man im kontinuierlichen Aufschluß- u. Auswaschverf. mittels zugeführter H₂SO₄ u. im Umlauf gehaltenem H₃PO₄-Anteil unter Bldg. von CaSO₄·2 H₂O eine zwischen 23% u. mehr als 30% P₂O₅ enthaltende H₃PO₄, wenn je Kilo Rohphosphat weniger als 2, vorzüglich 1,0—1,2 l H₃PO₄ im Umlauf gehalten werden. Dabei kann man der Rk.-M. zunächst ungenügende H₂SO₄-Mengen u. nach dem Eintragen der gesamten Rohphosphatmenge, gegebenenfalls in einer besonderen Arbeitsstufe die erforderliche Restmenge an H₂SO₄ zugeben. Zum Auswaschen des CaSO₄·2 H₂O dient eine einzige Filtriervorr., zweckmäßig eine solche mit umlaufendem Bandfilter. (F. P. 803 236 vom 27/2. 1936, ausg. 25/9. 1936. D. Prior. 9/4. 1935.) MAAS.

Rumford Chemical Works, Rumford, übert. von: **Charles S. Bryan**, Providence, R. I., V. St. A., *Herstellung und Reinigung von Natriummetaphosphat*. Aus roher, durch H₂SO₄-Aufschluß von Naturphosphaten gewonnener H₃PO₄ fällt man durch Zusatz einer zur Bldg. von Orthophosphat nicht ausreichenden Menge Alkalihydroxyd- oder -carbonat die Schwer- u. Erdmetalle u. sonstige Verunreinigungen aus, dampft die vom Nd. getrennte Lsg. ein u. schm. das Trockenprod. zur Bldg. des Metaphosphats, löst dieses auf u. fällt noch vorhandene Schwer- u. Erdmetalle (insbesondere Fe u. Al) durch Zusatz von Alkalihydroxyd- oder -carbonat in geringem Überschuß über die zur Fällung erforderliche Menge, wozu auf 1 (Teil) als Metaphosphat gebundenes Alkalimetall 0,05—0,15 an Alkalimetall in Form von Hydroxyd oder Carbonat genügen. Der Nd. wird entfernt. Durch Alkalihydroxyd können auf beliebigem Wege erhaltene Alkalimetaphosphatlgg. von Schwer- u. Erdmetallen gereinigt werden. (A. P. 2 055 332 vom 7/12. 1934, ausg. 22/9. 1936.) MAAS.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roesler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Weiß**, Frankfurt a. M.), *Abscheidung schwer filtrierbarer Kieselsäure*. Die Abscheidung erfolgt in rein salzsaurer Lsg. bei Ggw. von 17—40 g HCl in 100 cm³; weiterhin wird ein die Ausflockung begünstigender kolloidaler Stoff wie Leim, Gelatine, Hausenblase in gequollener oder gel. Form hinzugefügt; die Abscheidung der SiO₂ wird durch Erwärmen u./oder Rühren u./oder Einleiten von Gasen u./oder dgl. befördert. Z. B. sind an Gelatine zur quantitativen Abscheidung der SiO₂ ohne Kochvorbehandlung 27,7%, mit Kochvorbehandlung 13,85% der SiO₂-Menge erforderlich. Weniger vorteilhaft ist die Anwendung trockner Koll. in Pulverform. (D. R. P. 636 945 Kl. 12 i vom 5/4. 1930, ausg. 20/10. 1936.) MAAS.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Oberhausen-Holten (Erfinder: **Heinrich Tramm**, Oberhausen-Holten, und **Walter Grimme**, Oberhausen-Sterkrade), *Umsetzung von Alkalichloriden mit überschüssiger Salpetersäure*. Weitere Ausblgd. des Verf. des D. R. P. 630 652 unter Wiedergewinnung des N₂-Oxyds des gebildeten NOCl u. des gesamten Cl₂ in elementarer Form, wobei das in den h. Umsetzungsgasen enthaltene NOCl zunächst durch unmittelbare Behandlung mit zweckmäßig h. HNO₃ in N₂-Oxyde u. Cl₂ zerlegt, sodann das Gasmisch vorteilhaft nach Abscheidung der gesamten Menge oder eines Teiles des mitgeführten W.-Dampfes, vornehmlich bei gewöhnlicher Temp. mit H₂SO₄ von einer Konz. über 50% behandelt wird u. die entstehende nitrose Säure unter Bldg. von HNO₃ zerlegt u. letztere zweckmäßig zusammen mit der in der Salzmutterlauge nach Abscheidung der Nitrate befindlichen HNO₃ zurückgeführt wird, indem die Rk. der Chloride mehrstufig in hintereinandergeschalteten Gefäßen erfolgt u. die bei der Berieselung mit HNO₃ erhaltenen wie bei der Behandlung der N₂-Oxyde enthaltenden Rk.-Nebenprodd. wiedergewonnenen HNO₃-haltigen Fll. u. die in der Nachumsetzung gebildeten Rk.-Gase ausschließlich durch das Hauptrk.-Gefäß geleitet werden. Weitere Ausführungsformen sind, daß 1. die aus dem Prozeß stammende Mutterlauge nach der Konz. unter Zusatz einer der verbrauchten HNO₃ entsprechenden Menge in das Hauptrk.-Gefäß zurückgeführt wird, 2. die Konz. der Mutterlauge so erfolgt, daß nur W. abdest., u. 3. den Rk.-Gasen gegebenenfalls in Ggw. von W. Stickoxyde zugefügt werden. Zeichnung hierfür. (D. R. P. 636 981

Kl. 121 vom 8/11. 1930, ausg. 20/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 630 652; C. 1936. II. 1409.) NITZE.

Soc. Anon. Mutosel, Frankreich, *Herstellung von Alkalinitraten aus Bleinitrat und Alkalichloriden*. Das bei der Rk. gewonnene PbCl₂ wird in Pb-Chlorcarbonat (PbCl₂·PbCO₃) u. darauf gegebenenfalls in PbCO₃ umgewandelt, das in HNO₃ gel. wird, worauf die Lsg. erneut verwendet wird. Die Umsetzung des PbCl₂ zu Chlorcarbonat u. gegebenenfalls zu PbCO₃ erfolgt mittels CaCO₃ u. W. Die in Lsg. übergehende PbCl₂-Menge wird mittels PbCO₃ als Pb-Chlorcarbonat gefällt. (F. P. 803 623 vom 23/3. 1936, ausg. 5/10. 1936. Belg. Prior. 22/5. 1935 u. D. Prior. 8/7. 1935.) NITZE.

S. A. Kusin, U. S. S. R., *Trennung einer Mischung aus Alkalisulfaten, -nitraten und -chloriden*. Die Mischung wird zunächst in Ggw. freier Mineralsäuren der Flotation unterworfen, hierbei werden die Alkalisulfate abgetrennt. Der Rest wird mit Alkali neutralisiert u. nochmals der Flotation unterworfen u. das K-Nitrat u. -chlorid vom Na-Nitrat u. -chlorid abgetrennt. Die getrennten K- u. Na-Salze werden für sich nach Zusatz von Schwermetallsalzen, insbesondere Pb-Nitrat, in gleicher Weise behandelt, wobei eine Trennung der Nitrate von den Chloriden erfolgt. (Russ. P. 47 678 vom 11/10. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Rudolf Schulze, Bitterfeld), *Gewinnung von Tonerde* aus tonerdehaltigen Rohstoffen, dad. gek., daß Glühton mit Ammonoxalatlg. unter Abdest. von NH₃ erhitzt wird, worauf die entstandene Lsg. des Ammoniumtrioxalatoaluminiums mit überschüssigem NH₃ unter Druck behandelt, u. das sich abscheidende Al(OH)₃ von der entstandenen Ammonoxalatlg. abgetrennt wird, während die letztere für einen Aufschluß Verwendung findet. Weitere Ausführungsformen sind, daß 1. auf jedes Mol Al₂O₃ etwa 6 Mol Ammonoxalat für den Aufschluß verwendet werden, u. 2. die Behandlung des Glühtones mit der Ammonoxalatlg. bei 130—160° bis zum Aufhören der NH₃-Abspaltung durchgeführt wird. Die Rk. geht wie folgt vor sich:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

(D. R. P. 636 826 Kl. 12m vom 1/4. 1934, ausg. 20/10. 1936.) NITZE.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

I. F. Ponomarew, *Bau und Thermochemie der Silicate*. Systemat. Literaturübersicht: Struktur der Silicate: 1. Glas, 2. feuerfeste Stoffe, 3. Porzellan u. Keramik, 4. Zemente, 5. Rohstoffe, 6. Synthese, 7. silicograph. Methoden, 8. Röntgenanalyse, 9. Thermochemie. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wesssojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 425—51. 1935.) R. K. MÜLLER.

J. W. Mellor, *Die Chemie der chinesischen Kupferferroglasuren*. Die aus Kupferrot gebildete Farbe der chines. Glasuren ist eine in der Glasur entstehende, wobei die Glasuren SnO₂ enthalten u. in einem bestimmten Abschnitt erst reduzierend u. hierauf oxydierend gebrannt werden. Die Färbung beruht auf dem Vorhandensein von kolloidalem metall. Cu; dieses befindet sich vor der Bldg. in der Silicatglasur als Metall oder als niederes Oxyd. Es wird in farbiger Abbildung ein Schnitt durch eine rot geflammte Glasur gezeigt, aus dem man ersieht, daß keine einheitlich gefärbte Glasur vorhanden ist, sondern daß diese 5 verschiedene Schichten bildet. Von der Oberfläche gerechnet ist die erste Schicht farblos; sie enthält Kupfersilicat in Lsg. Die zweite Schicht stellt eine Art Zwischenstufe von kolloidalem Cu dar. Die dritte Lage wird aus kolloidalem Cu gebildet, das in Verb. mit dem als Schutzkolloid wirkenden SnO₂ entstanden ist. Die vierte Schicht ist wieder eine Zwischenstufe der Bldg. von kolloidalem Cu aus der Lsg. desselben oder eines niederen Oxyds in der Glasmasse; die Farbe dieser Schicht ist blau. Die letzte Schicht enthält Cu oder Cuprooxyd in Lsg. u. ist farblos. Im Gegensatz zu den Durch-u.-durch-Glasuren der Chinesen handelt es sich bei den arab. u. span.-maur. Glasuren um aufliegende Glasuren. Der rote Oberflächenfilm besteht in diesem Falle aus kolloidalem Cu. Es wird ein ausführliches Literaturverzeichnis beigebracht. (Trans. ceram. Soc. 35. 364—78. Aug. 1936. Stoke-on-Trent; Mellor Lab.) PLATZMANN.

J. W. Mellor, *Blasenbildung der Glasuren im Emailofen*. II. Teil. (I. vgl. C. 1936. I. 3561.) Vf. behandelt die Einw. kleiner Kohleteilchen in der M., die Blasenbildg. an verfärbten Glasuren durch Raucheinw., ausgebläbte Flecke auf gefärbten Glasuren. (Trans. ceram. Soc. 35. 355—63. Aug. 1936. Stoke-on-Trent, Mellor Lab.) PLATZMANN.

H. D. Mac Laren, *Theorie der Blasenbildung bei Gußeisenemails*. (Vgl. C. 1936. II. 2173.) Die Gasbildg. u. damit die Entstehung von Blasen ist bei richtiger Emailzus. auf die Zus. des Eisens in seiner Oberflächenschicht zurückzuführen. Ist diese leicht entfernbar, sollte das Eisen folgende Zus. besitzen: Gesamt-C 3,25%, Graphit-C 3,00%, gebundener C 0,25%, Si 3,00%, Mn 0,45%, P 0,90%, S 0,10% oder weniger. Ist sie nicht leicht entfernbar (z. B. durch Sandstrahlgebläse), empfiehlt sich folgende Zus.: Gesamt-C 3,50%, Graphit-C 2,95%, gebundener C 0,55%, Si 2,25%, Mn 0,65%, P 0,60%, S 0,10% oder darunter. (Enamelist 12. Nr. 10. 6—7. 46. 60. 1935. Ferro Enameling Co. of Canada Ltd.)

PLATZMANN.

W. G. Martin, *Mitteilungen über Sandstrahlblasen*. Beschreibung des besten Verf., um Eisen vor der Emailierung durch Sandstrahlgebläse zu reinigen unter besonderer Berücksichtigung der geeignetsten Sandarten. (Enamelist 13. Nr. 9. 9—14. Juni 1936. A. O. Smith Corp.)

PLATZMANN.

Bertrand L. Johnson und A. E. Davis, *Schleifmaterialien*. (Vgl. hierzu DAVIS, C. 1936. I. 3885.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 877—94.)

PANGRITZ.

Adolf Voigt, *Borcarbid*. Beschreibung der Herst., Eigg. u. techn. Verwendung von B₂C. (Oberflächentechnik 13. 245—46. 3/11. 1936.)

PLATZMANN.

Oskar Heiber, *Über Schmelze und Schmelzüberwachung*. Vf. gibt ein Schmelzschaema für ein im Hafen geschmolzenes Gebrauchspreßglas. Es werden Hinweise für die Temp.-Führung u. Kontrolle des Schmelzvorganges für einen 10-hägigen Ofen gegeben. (Glashütte 66. 699—701. 10/10. 1936.)

RÖLL.

A. E. Badger, *Blasen in Natron-Kalk-Glas*. Ausführliche Übersicht über die Literatur betr. Entstehung von Blasen im Glas. (Ceram. Ind. 27. 17—21. Juli 1936. Urbana, Univ. of Illinois.)

RÖLL.

—, *Der Gemengesatz*. Vorschläge zur einheitlichen Schreibweise von Glasgemengesätzen. (Glashütte 66. 595—97. 29/8. 1936.)

RÖLL.

J. Enß, *Beitrag zur Feststellung der Wirkung von Boroxyd und Zinkoxyd als Glasbildner*. Es wurde festgestellt, daß Alkali u. SiO₂ durch ZnO teilweise ersetzt werden können, ohne daß die Viscosität sich ändert. Es wird dabei bei gleicher Schmelzbarkeit eine starke Erhöhung der Haltbarkeit gegen Verwitterung erreicht. Es ist auch möglich, durch Einführung von ZnO an Stelle von SiO₂ u. gleichzeitige Erhöhung des Alkaligeh. ein Glas leichter schmelzbar zu machen, ohne seine Haltbarkeit gegen Verwitterung zu verschlechtern. B₂O₃, das für obige Zwecke gern verwendet wird, ist viel weniger wirksam als ZnO. (Glastechn. Ber. 14. 279—81. Aug. 1936. Berlin, Siemensstadt, Osram-Maschinenglaswerk.)

RÖLL.

Bernard Long, *Über gewisse Eigenschaften der „vielzelligen“ Gläser*. Das neuartige Schaumglas besitzt in sich geschlossene Poren zwischen 0,5 u. 4,5 mm Durchmesser. Die D. liegt zwischen 0,3 u. 0,5, die Hohlräumigkeit kann 88% erreichen. Für feinzelliges Glas wurde eine Festigkeit von 45 kg/qcm ermittelt; Glas mit mittelgroßen Poren erreichte 41 kg/qcm. Die Wärmeleitfähigkeit erreicht bei grobporigem Glas zwischen 24 u. 60° K = 0,107 u. bei mittelporigem Glas zwischen 16 u. 45° K = 0,140. Auch die schallisolierende Wrkg. des Schaumglases ist bedeutend. Vf. behandelt zum Schluß die möglichen Verwertungen des Schaumglases. (Céramique, Verrerie, Emailerie 4. 385 bis 388. Verre Silicates ind. 7. 365—68. 1936. Zentral-Lab. Glaceries Compagnie de Saint-Gobain.)

PLATZMANN.

I. O. Tomaschewitsch, *Eine Wanne mit geringer Kapazität und hoher Leistung nach der Konstruktion von Trussow-Kusmitsch*. Der Konstrukteur ging von dem Gedanken aus, die Läuterung des Glases sich nicht in Längsrichtung der Wanne, sondern in die Tiefe vollziehen zu lassen. Die Wanne hat eine geringe Oberfläche (13,75 qm), aber eine ungewöhnliche Tiefe (1,8 m). Das geläuterte Glas wird in der tiefsten Stelle der Wanne abgezogen u. durch einen Kanal der getrennt aufgestellten Arbeitswanne zugeleitet. Die Tagesleistung beträgt 20 t Glas. Konstruktionszeichnungen u. Betriebsdaten siehe Original. (Keramik u. Glas [russ.: Keramik i Steklo] 12. Nr. 6. 18—21. Juni 1936.)

RÖLL.

L. J. Trostel, *Quarz als Entglasungsprodukt von glasiger Kieselsäure*. Man hat beobachtet, daß Quarz ein Entglasungserzeugnis von glasiger Kieselsäure, die aus Glassand hergestellt, 4 Stdn. auf 1300° erhitzt wurde, ist. Eine andere Art von glasiger Kieselsäure, die auf dem Markt war, wurde unter gleichen Bedingungen nicht entglast. Die Prüfung der verschiedenen Eigg. beider Proben glasiger Kieselsäure auf mkr., interferometr. u. röntgenograph. Wege lieferte keine Aufklärung für die Ursache des

Entglasungsprozesses. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 271—75. Okt. 1936. Baltimore, Res. Lab. Gen. Refractories Co.) PLATZMANN.

A. N. Jegorow, *Der Einfluß der Zusammensetzung von Hochspannungsporcellan auf seine Eigenschaften*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 591 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 504—14. 1935.) R. K. MÜLLER.

Robert Twells, *Die Einwirkung von Salzsäure und Ammoniak auf die Eigenschaften einiger wiederverarbeiteter Massen*. Wenn gewisse elektr. Porzellanmassen im trocknen Zustande weiterverarbeitet werden, so entsteht ein feinverteilter Abfall von niedriger D. Werden aus diesen Abfällen Körper hergestellt, so besteht eine Tendenz zu blasiger Struktur u. zur Bldg. von Löchern nach dem Brennen. Die Blasenbldg. kann nicht durch Vakuumbehandlung vermindert werden; Naßmahlung steigert sogar die Blasenentstehung. Bei Verss. mit steigenden Zusätzen an HCl u. NH₄OH, ergab sich im letzteren Fall eine Minderung der Blasenbldg. u. auch reduziertes Auftreten von Löchern in der Glasur nach dem Brand. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 304—06. Okt. 1936. Toledo, Ohio, Electric Auto-Lite Co.) PLATZMANN.

L. E. Geyer und R. W. Metcalf, *Ton*. (Vgl. hierzu TYLER u. METCALF, C. 1936. I. 3886.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Year-book 1936. 867—75.) PANGRITZ.

Wilhelm Ahrens, *Die Ton- und Quarzillagerstätten des Westerwaldes*. (Z. dtsh. geol. Ges. 88. 438—47. 30/9. 1936.) PLATZMANN.

G. Berg, *Die technisch nutzbaren Tone und Quarzite des nördlichen Niederschlesiens*. (Z. dtsh. geol. Ges. 88. 429—30. 30/9. 1936.) PLATZMANN.

Maurice Dérivière, *Die Aufbereitung von Tonen*. Dis bis vor kurzem vornehmlich empir. Aufbereitung der Tone ist in neuerer Zeit auf eine feste wissenschaftliche Grundlage gestellt worden. Der Vf. behandelt an Hand der vorliegenden Literatur zunächst den Koll.-Zustand, dann die Konz. der H-Ionen u. die Bedeutung des p_H-Wertes u. schließlich Osmose u. Elektroosmose. (Brit. Clayworker 45. 211—15. 15/10. 1936.) PLATZMANN.

Albert Vasel, *Eine neue Kaolin-Tontheorie und ihre Auswirkungen auf dem Gebiete der Keramik und Geologie*. Die Siallite Kaolin, Ton u. Allophan sind Aluminiumhydro-silicate, die bei 120° getrocknet die theoret. Zus. Al₂O₃·2 SiO₂·2 H₂O besitzen. Vom Allophan, einem HCl-l. Gel fallen nur geringe Vertreter in diesen Bereich; die Zus. ist sehr schwankend. Kaolin u. Ton sind kristallisierte Mineralien, die von HCl nur schwer angegriffen werden, aber in konz. H₂SO₄ u. H₃PO₄ l. sind. Die neue Formel für Ton ist 2 Al₂O₃·4 SiO₂·3 H₂O u. für Kaolin 6 Al₂O₃·12 SiO₂·9 H₂O. Das Maß der Bildsamkeit hängt von der Mol.-Größe ab; diese nimmt also in folgender Reihe zu: Kaolin → Ton → Allophan. Änderungen können erfolgen, wenn Humusstoffe in den Sialliten vorhanden sind. Beim Brennen entsteht aus Kaolin Mullit mit SiO₂-Beimengung, aus Ton Metaton im theoret. Ausmaß. Aus diesem Verh. konnte ein Verf. zur Best. der einzelnen Bestandteile in einem Gemisch entwickelt werden. Der SiO₂-Geh. des Mullits, entstanden beim Kaolinsbrennen, begründet die W.-Aufnahmefähigkeit gebrannten Kaolins bei den Temp., bei denen bereits eine Verdichtung des Tons erfolgt ist. Die Entstehung der Siallitleger wird unter Verneinung der Pneumatolyse auf die atmosphär. Verwitterung tonerhaltiger Gesteine im trop.-humiden Klima oder auf eine ihr in chem. Hinsicht völlig gleichende Zers. durch CO₂-haltige Tiefenwässer zurückgeführt. Einw. von Moorwässern ist nicht notwendig; sie trägt nur zu einer keram. Verschlechterung der entstehenden Sekundärgesteine infolge Abscheidung von Schwefelkies bei, führt aber zu einer Adsorption von Humusstoffen durch die Sekundärgesteine u. damit zu einer Erhöhung ihrer Bildsamkeit. Der Verlauf der Verwitterung von Feldspat über Glimmer zum Siallit wird als nicht bewiesen angesehen. Die Entstehung verschiedener Siallitleger wird begründet mit der Zus. des Ursprungsgesteins. Aus reinen Kalifeldspaten entsteht Kaolin, aus reinen Natronfeldspaten Ton, und aus reinen Kalkfeldspaten Allophan. In der Natur liegen die Feldspate in verschiedenen Mischungen untereinander vor; damit erklärt sich die Vielheit der Siallitleger mit ihrem verschiedenen Verh. im rohen u. gebrannten Zustande in Abweichung der von der Theorie geforderten 3 Gruppen. Da die Zers.-Geschwindigkeit steigt im Sinne der Reihe Kali- → -Natron- → Magnesia- → Kalkfeldspat, tritt mit der Reihe eine leichtere Bldg. von Mooren infolge schneller Abführung der Basen ein. Hieraus folgt weitere Beschleunigung der Zers. unter Mitwrgk. von Humusstoffen. Die Zers.

der Primärgesteine führt nicht zu den einzelnen Oxyden, sondern direkt zu den verschiedenen Sialliten. Die Allitisierung verläuft im trop.-ariden Klima aus den gleichen Ursprungsgesteinen oder durch Degradierung der Siallite, wenn sie nicht vor dem Einfluß anders gearteter Verwitterung, als zu ihrer Entstehung notwendig ist, durch sekundär erfolgte Ablagerungen, zumeist Kohle, geschützt werden. Laterit entsteht aus Alkalifeldspaten, Bauxit aus Kalkfeldspaten. Zur Entstehung von Sialliten sind schwach saure Zers.-Mittel notwendig; bei den Alliten muß angenommen werden, daß alkal. Bodenr. vorgeherrscht hat. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1936. 290—316. Braunschweig.)

PLATZMANN.

Robert Twells, *Das Spitzrocknungsverfahren, einige mögliche Anwendungen in der Keramik*. Das Verf. der Entwässerung von Fl. auf dem Wege der Sprühtrocknung gewinnt steigende Bedeutung in der chem. Industrie. Lsgg., Emulsionen, feste Suspensionen u. deren Kombinationen können so schnell, billig u. unter genauer Kontrolle getrocknet werden. Die durch Versprühen in einem Strom h. Luft getrockneten Teile neigen dazu, körnige, kugelige Form anzunehmen. Das Erzeugnis ist ein dichtes frei fließendes Pulver, das sich besonders eignet, automat. transportiert, verpackt u. trocken in Formen gepreßt zu werden. Keram. Stoffe von niedriger D. können fl. aufbereitet werden u. durch Versprühen zu einem dichten, körnigen Material getrocknet werden, das leichter transportierbar ist u. weniger Staub enthält als gleiche Materialien, die durch Trockenmahlung aufbereitet wurden. (Bull. Amer. ceram. Soc. 15. 311—13. Sept. 1936. Toledo, Ohio.)

PLATZMANN.

Kamillo Konopicky und **Hans Kassel**, *Sintermagnesit*. Es wurden Mischungen verschiedener Zus. im Vierstoffsystem Mg-Fe₂O₃-SiO₂-CaO hergestellt u. untersucht. Die Analyse des Rückstandes nach Behandlung mit 10%₀ NH₄NO₃-Lsg. wurde im Vergleich mit der Analyse des ursprünglichen Sinters herangezogen. Wird mit NH₄NO₃-Lsg. behandelt, so wird bei Abwesenheit von Kalk nur Magnesia gel. Der Rückstand entspricht einem Gemisch von Mg-Orthosilicat u. Magnesiumferrit. Ist dagegen Kalk vorhanden, so gehen neben MgO der Hauptteil CaO u. ein Teil SiO₂ in Lsg. Der Rückstand ist der gleiche wie im ersten Falle. Bei niedrigerem oder fehlendem SiO₂-Geh. u. anwesendem CaO sind 2CaO·Fe₂O₃ bzw. dessen Rk.-Prodd. mit MgO vorhanden. Fe₂O₃ zeichnet sich in diesen Verb. durch gesteigerte Rk.-Fähigkeit aus. Es bildet mit Schwefelnatriumls. Sulfide, wobei 3 S in ein Mol Fe₂O₃ aufgenommen wurden. Weiter wird dieses Fe₂O₃ durch konz. Na-Tartratslg. aufgenommen. Aus beiden, in ihren Ergebnissen übereinstimmenden Rkk. kann auf die Menge der vorhandenen Calciummagnesiumferrite geschlossen werden. Bei steigendem SiO₂-Geh. wird die Menge der Calciummagnesiumferrite immer kleiner, um bei einem Verhältnis CaO : SiO₂ = 1 vollkommen zu verschwinden. Solange Calciumferrit-Rkk. auftreten, liegt ein Teil der SiO₂ als Dicalciumsilicat vor. Bei SiO₂-Überschuß tritt Monticellit auf. Selbst feinverteilte Mischungen von MgO mit Fe₂O₃ u. CaO führen nach 1-std. Brand auf 1500° nicht zu vollständiger Rk., da stets freier Kalk zurückbleibt, welcher naturgemäß mit steigenden Kalkanteilen der Mischung zunimmt. Werden dagegen zunächst CaO u. Fe₂O₃ verbunden u. diese dann der MgO zugegeben, so bleibt kein freier Kalk zurück. Unters. an 3 verschiedenen Sintermagnesiten ergeben die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Prüfverf. Die Ergebnisse stimmen mit Dünnschliffbeobachtungen überein. Die Analyse des Sintermagnesits ist kein Maßstab für die Menge der auftretenden Verb. (Ber. dtsh. keram. Ges. 17. 465—83. Okt. 1936.)

PLATZMANN.

B. C. Burgess, *Pyrophyllit — eine neuartige Entwicklung — das Gerhardtorkommen*. Das in Nordkarolina belegene Pyrophyllitork. ist einzig in seiner Art hinsichtlich Größe, Reinheit u. Zugänglichkeit. Es werden Entdeckung, Abbau u. Entw., wie die geolog. u. mineralog. Verhältnisse beschrieben. Mitteilungen über Probenahme analyt. Zus. u. Produktionsverf. (Bull. Amer. ceram. Soc. 15. 299—302. Sept. 1936. Spruce Pine, Nord-Karolina, Tennessee Min. Prod. Corp.)

PLATZMANN.

A. F. Greaves-Walker und **C. W. Owens**, *Die Ausdehnung von Pyrophyllit*. Zwischen mäßiger Rotglut u. 871° erleidet Pyrophyllit eine plötzliche Ausdehnung. Wenn diese abgeschlossen ist, schwindet das Material, das feiner als ein 60-Maschensieb ist. Die Ausdehnung beruht auf physikal. Änderungen bei der Entwässerung. Die Größe der Ausdehnung hängt von der Korngröße der Teilchen ab. Tonzusätze haben die Tendenz, sowohl die Ausdehnung wie die folgende Schwindung herabzumindern. Wenn Pyrophyllitnadeln von makroskop. Größe anwesend sind, so verursachen diese Reißen der M. beim Brennen. (Bull. Amer. ceram. Soc. 15. 303—05. Sept. 1936. Raleigh, N. C., Univ. North Carolina, Dept. ceram. Engng.)

PLATZMANN.

T. Yoshii, *Über die wärmedämmende Ausmauerung eines Zementdrehofens*. Die Temp.-Verteilung längs der Oberfläche eines 49,4 m langen Drehofens wurde gemessen. In diesem Drehofen war zwischen die feuerfeste Schamotteverkleidung u. die Ofenwand eine Schicht von schlecht wärmeleitfähigen Steinen eingebaut. Der Wärmeverlust durch Strahlung u. Konvektion konnte durch diese Isolierung um 45% herabgedrückt werden, berechnet mit der Formel von LANGMUIR für die Konvektion u. von NUSSELT für die Strahlung. Da in der Sinterzone die Isolierung nicht angebracht war, ging der Wärmeverlust am gesamten Ofen nicht um 45% zurück, sondern nur von 7,0 auf 5,5%, bezogen auf die aufgewendete Kohlenmenge. Beim Anheizen der Ofen wird die isolierende Ausmauerung stark auf Druck beansprucht wegen der Wärme-
dehnung des innenliegenden feuerfesten Mantels. Diese Druckbeanspruchung lag bei 20 kg/qcm. Die Leistungsfähigkeit (Kapazität) des Drehofens ging durch die Ausmauerung infolge Querschnittsverringerung um 5% zurück. Auf Grund der Messungen an allen in Japan arbeitenden Drehöfen wird die Kapazität C für das Trockenverf. durch die folgende Gleichung gegeben: $C = k \cdot V \cdot e^{-0,00045 V}$. V ist das Volumen des Drehofens innerhalb der feuerfesten Auskleidung. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 204B—206B. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] ELSNER v. GRONOW.

J. Arthur Swenson und E. P. Flint, *Verteilung der Klinkermineralien im Portlandzement*. 13 Zemente verschiedenster Herkunft wurden durch Windsichtung in die folgenden 5 Kornfraktionen zerlegt: 0—7 μ , 7—22 μ , 22—40 μ , 40—55 μ u. > 55 μ . Die Mineralzus. dieser Fraktionen wurde aus ihrer Bruttoanalyse nach BOGUE errechnet. In den feinsten Kornfraktionen ist mehr CaO u. damit Tricalciumsilicat enthalten als in den groben, die besonders reich an Dicalciumsilicat sind. Die Verb. Tricalciumaluminat C₃A u. Tetraaluminiumaluminatferri C₄AF, die bei hohen Temp. in der Sinterschmelze des Klinkers vorhanden sind, werden nach der Feinmahlung in den gröbsten u. in den feinsten Kornfraktionen in größerer Menge gefunden, als es dem Durchschnitt der Zemente entspricht. In der Fraktion 0—7 μ findet man meist etwa $\frac{2}{3}$ des im Zement insgesamt vorhandenen CaSO₄. Die Hydrationswärmen der 5 Kornfraktionen wurden im Alter von 3, 7 u. 28 Tagen bestimmt; die Rk.-Geschwindigkeit nahm mit abnehmender spezif. Oberfläche ebenfalls ab. Da sich die Hydrationswärmen nicht durch Summierung aus den Hydrationswärmen der reinen Klinkermineralien berechnen ließen, wird gefolgert, daß sich BOGUES Formel wegen der Ungleichgewichte im techn. Portlandzement nicht allgemein anwenden läßt. Die Lösungswärmen von 5 Zementen waren bis auf einen Fehler von nur ca. 1% die gleichen wie die aus den Lösungswärmen der einzelnen Klinkermineralien durch Summierung gebildeten. Die Mengen der Mineralien im Klinker wurden dazu an 7 Dünnschliffen jedes Zements mkr. bestimmt. Wird die gleiche Rechnung mit den sich nach BOGUES Formel ergebenden Mengen der Klinkermineralien durchgeführt, so ergibt sich kein guter Anschluß an die experimentell bestimmten Lösungswärmen. Diese betragen in einer Mischung von 648,5 g 2-n. HNO₃ mit 11,5 g 48%ig. H₂F₂ bei 20°: C₃S 631 cal/g, C₂S 562 cal/g, C₄AF 582 cal/g, C₃A 797 cal/g, MgO 875 cal/g. Die Lösungswärme des Klinkers selbst lag bei 585 cal/g. Im Mittel war der mkr. bestimmte C₃S-Geh. der Zemente um 6% größer als der nach BOGUES Formel berechnete; diesem Ungleichgewicht entsprach eine im Mittel um 12 cal/g größere Lösungswärme des Klinkers bei 20°. Der mkr. ermittelte C₄AF-Geh. war mit 16,3% im Mittel um 1,6% größer als der nach BOGUES Formel errechnete. Bei der thermochem. Auswertung der Messungen wurde das im fertigen Klinker in einer Menge von 1—6% auftretende Glas willkürlich mit der Lösungswärme des kristallinen C₃A in Rechnung gesetzt. Wegen dieser geringen Menge des Glases kann durch diese Annahme kein großer Fehler im Endergebnis entstehen. (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 261—76. Aug. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

Shoichiro Nagai und Masamichi Takahara, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Fluoride auf die Sinterung von Portlandzementrohnmischungen*. Die Erleichterung der Sinterung beim Brennen von Portlandzement bei Zusatz eines Abfallprod. bei der Superphosphatherst. war proportional dessen Geh. an NaF (25%). Zusatz von 0,5—1% CaF₂, NaF oder MgF₂ begünstigt die Sinterung der Portlandzemente in der gleichen Weise wie die der Klinkermineralien, die früher untersucht wurde (C. 1936. II. 846). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 183 B—84 B. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER v. GRONOW.

Kei-ichi Akiyama, *Untersuchungen über Spezialportlandzemente*. V. *Über die Kallagerung plastischen Mörtels aus Mangan-Chrom-Portlandzement*. (IV. vgl. C. 1936. I. 4785.) Die Portlandzemente mit einem Geh. von 1% Cr₂O₃ u. ca. 0,8% Mn₂O₃

haben eine etwas größere Erhärtungswärme als die n. Portlandzemente u. eignen sich daher gut für das Betonieren bei kühler Witterung. Bei Erhärtung in W. von ca. 0° wurden mit dem Mangan-Chromzement ähnliche Festigkeiten erzielt wie mit einem n. Portlandzement bei 17°. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 105 B—107 B. 1936. Japan, Waseda-Univ., Inst. f. angew. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) GRON.

Rudolf Barta, *Die Sulfatzemente*. Überblick über Entw. u. Eigg. mit eigenen Unters. über die Druckfestigkeit von Zementen in Abhängigkeit von der Menge eines Gipszusatzes. Als Sulfatzemente kann man allgemein solche bezeichnen, deren SO₃-Geh. über die für jedes Land geltende Norm hinausgeht, z. B. über 3%. Die Vers. mit tschech. Zementen ergeben optimale Druckfestigkeit bei einem Zusatz von ca. 5%. Auch die mit Sulfatzementen hergestellten Mörtel zeigen gute Dauerfestigkeit. Als Baustoffe weisen die Schlackensulfatzemente besonders wertvolle Eigg. auf, jedoch sollten die Portlandsulfatzemente weitergehende Beachtung finden. (Chem. Obzor 11. 6—9. 30—34. 29/2. 1936.)
R. K. MÜLLER.

E. B. R. Prideaux und B. G. Limmer, *Die Zerstörung von Zement*. Teil II. Der Einfluß von Kohlensäure. Tonerdezement. (I. vgl. C. 1936. I. 407.) Kleine Zylinder aus Zementmörtel von 17 mm Durchmesser u. 9,5 mm Höhe wurden bei 25° in reinem mit CO₂ gesätt. W. gelagert u. die Abhängigkeit von dessen elektr. Leitfähigkeit von der Zeit bestimmt. Nach 18—21 Stdn. wurde ein Leitfähigkeitsmaximum gefunden; bis zu diesem Zeitpunkt fand die Bldg. von Calciumdicarbonat statt u. Ca(OH)₂ befand sich nicht in der Lsg., da deren pH-Wert nur 7,95 betrug. Auf Grund der bekannten Ionengleichgewichte in der Lsg. u. der Beweglichkeit der Ionen wird geschlossen, daß sich oberflächlich auf dem Mörtel gebildetes Dicarbonat zunächst immer wieder mit Ca(OH)₂, das aus dem Mörtelinnern herausdiffundiert, zu CaCO₃ umsetzt, das schließlich eine oberflächliche Schutzschicht bildet. Dabei fällt der CO₂-Druck der Lsg. u. die Ionen sind in den Konz. vorhanden, die dem Gleichgewicht zwischen atmosphär. CO₂ u. festem CaCO₃ entsprechen. Die Löslichkeit dieser Verb. in Ggw. von CO₂ für p = 1 at ist 0,0106 Mol/l = Ca⁺⁺ u. 0,0212 Mol = 2HCO₃⁻. Die berechnete Leitfähigkeit beträgt 2,24 · 10⁻³, während das beobachtete Maximum der Leitfähigkeit 8 · 10⁻⁴ betrug, was einer Konz. von 3,75 · 10⁻³ Dicarbonat entspricht. Der Rest ist als Carbonat vorhanden. — Der Anstieg der Leitfähigkeit reinen W., in dem Mörtel lagerten, mit der Zeit beruhte allein auf der Menge des gel. Ca(OH)₂. Diese wurde durch eine Carbonatisierung der Oberfläche der Mörtelkörper von ca. 3 mm Stärke bei der Best. der gel. Menge nach 2 Tagen auf 14% herabgesetzt. Die Carbonatisierung der Mörtel erhöht ihre Festigkeit im trockenen, nicht aber im nassen Zustand. — Messungen der aus Tonerdezementmörteln gel. Mengen ergeben eine anfänglich stärkere, nach wenigen Tagen aber schon erheblich geringere Löslichkeit in W., als bei den Portlandzementen gefunden wurde. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 117—19. 1/5. 1936.)
ELSNER V. GRONOW.

L. Krüger, *Mischen von Zement und Zusatzstoffen bei der Betonbereitung auf der Baustelle*. Beton wurde mit 250 kg/cbm eines Zements hergestellt, der 30 bzw. 50% Traß enthielt. Zahlreiche Prüfungen der Wasserdurchlässigkeit u. der Druckfestigkeit des Betons ergaben Gleichwertigkeit des Zusatzes von Traß auf der Baustelle im Vergleich mit dem fabrikmäßig gemischten Prod. (Zement 25. 760—62. 29/10. 1936.)
ELSNER V. GRONOW.

E. Bühlmann, *Das Schwitzen des Betons*. Durch das Verdichten des Betons durch Stampfen erfährt das Anmachwasser einen hydrostat. Überdruck. Dadurch wird eine Porenwasserströmung verursacht, die bei schlecht wasserdurchlässigem Untergrund sogar an die Oberfläche steigt, wo gerade gestampft wird. Die Menge des abgegebenen W. ist teilweise abhängig von der Durchlässigkeit des Frischbetons. Bei Tonböden wird ein Überdruck infolge Zusatzbelastung zunächst durch Spannungen im W. aufgenommen u. nur sehr langsam auf die Feststoffteilchen übertragen, weil der Ton sehr undurchlässig ist. Das W.-Haltungsvermögen der Tone wird vorwiegend durch den großen Prozentsatz schuppenförmiger Teilchen verursacht. Mischungen von 75% Sand mit 25% Glimmer verhielten sich daher wie fette Tone. Zugabe von Brechsand zum Beton verbessert die Wasserhaltung mehr als Zusatz runder Körner. Da die Erfahrung lehrt, daß Zemente mit gleicher Korngrößenverteilung dennoch eine verschiedene Schwitztendenz ergeben, wird ein größerer Geh. an schuppenförmigen Teilchen in den gut wasserhaltenden Zementen vermutet. (Zement 25. 763—64. 29/10. 1936.)
ELSNER V. GRONOW.

Joseph Deforges, *Moderne Fabrikation von hydraulischen Kalken*. Es werden zunächst die wissenschaftlichen Grundlagen der Fabrikation von hydraul. Kalken besprochen. Hierauf folgt eine Übersicht über moderne Maschinenanlagen. (Rev. Matériaux Construct. Trav. publ. 1935. 4—6. 34—37. 69—71.) GOTTFRIED.

M. F. Goudge, *Gesteinswolle*. Es werden die im Niagara bezirk gelegenen Rohvorkk., die einen schieferigen, tonhaltigen Dolomit darstellen, beschrieben. Die Herst. erfolgt durch Schmelzen in einem Kupolofen u. durch Zerlegung des aus dem Ofen tretenden Schmelzstroms mittels Dampf in Fasern. Die Gesteinswolle findet vornehmlich Verwendung zur Wärmeisolierung von Häusern; auch zur Isolierung von Rohren ist sie geeignet. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 293. 623—34. Sept. 1936.) PLATZMANN.

R. H. Heilman, *Wärmeisolation gegen Luft*. Die vom Vf. angegebene Methode gestattet die Berechnung der erforderlichen Dicke für Isolierschichten. Außerdem wird an Hand von Tabellen u. graph. Darst. die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Isolationsstoffe angegeben. (Ind. Engng. Chem. 28. 782—86. 1936.) DREWS.

Karsten, *Neuerungen der Mikroskopiertechnik im Dienste der keramischen Industrie*. (Céramique, Verrerie, Emailerie 4. 389—93. Okt. 1936.) PLATZMANN.

Pierre Renault, *Versuch der Unterscheidung fayenze- und porzellanartiger, keramischer Erzeugnisse durch Anwendung des Differentialdilatometers von M. P. Chevenard* (Arbeiten von MARC LARCHEVÈQUEL). Vorschläge zu einer neuartigen Einteilung keram. Fabrikate zwecks genauerer Identifizierung des Charakters des jeweiligen Materials. (Céramique, Verrerie, Emailerie 4. 95—98. 141—46. März 1936. Vierzon, École nat. professionnelle.) PLATZMANN.

Lucien Arnaud, *Prüfungen der hydraulischen Bindemittel*. (Vgl. C. 1935. II. 3146.) In der Materialprüftechnik übliche Apparate für die Best. der Biege- u. Haftfestigkeit von Zementmörteln, ihrer Durchlässigkeit u. Raumänderungen bei chem. u. Temp.-Beanspruchungen werden beschrieben. (Rev. Matériaux Construct. Trav. publ. 1935. 225—29.) ELSNER V. GRONOW.

J. Eiduks, *Eine schnelle Methode zur Reinheitsgradbestimmung der technischen Gipse*. Auf der Beobachtung, daß die Farbintensität eines Pulvers in einer Fl. mit ähnlichem Lichtbrechungskoeff. zunimmt, läßt sich ein Verf. aufbauen, das zur schnellen Best. des CaSO₄-Geh. von techn. Gipsen dient. Um solche durchzuführen, muß man die feinen Gipssteinproben zunächst in einem Tiegel bei 450 oder 900° in einem elektr. Ofen 1 Stde. lang erhitzen, damit organ. Verunreinigungen zersetzt werden. Aus derart gebranntem Gips wird eine Skala durch Mischen des reinsten techn. Gipses mit unreineren Arten derart bereitet, daß der Geh. an CaSO₄ bei der folgenden Skalaprobe immer um 1% zunimmt. Diese Mischungen werden in Probiergläsern mit soviel techn. Bzl. übergossen, bis die M. bedeckt ist. Diese so zubereiteten Gipsproben von bekanntem CaSO₄-Geh. besitzen verschiedenen Dunkelheitsgrad u. zwar in Richtung von den reinsten nach den unreineren. Durch Vergleich dieser empir. Skala läßt sich der CaSO₄-Geh. alter unbekannter Gipsarten leicht ermitteln. Die zu untersuchende Probe wird soviel CaSO₄ enthalten wie die Skalaprobe von gleichem Dunkelheitsgrad. Der Genauigkeitsgrad der Best. beträgt 1—2%. (Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis] Chem. Ser. 3. 1—10. 1936. Riga, Univ., Chem. Fakultät. [Orig.: lett.; Ausz.: dtsh.]) PLATZMANN.

Alexander Kreidl, Wien, *Glasiervverfahren*. Vor Durchführung der Glasierung ohne Untergrundglasur versteht man die Gegenstände mit einer dünnen Schicht, die im wesentlichen aus spinellartigen Oxyden besteht. Hierzu trägt man auf die von Rost u. Sinter nicht zu befreienden u. auch nicht vorzubehaltenden Flächen eine Mischung z. B. aus 100 (Teilen) W., 5 Fe₂O₃, 4 NiO, 20 CaF₂, 45 B₂O₃, 10 Ton auf u. erhitzt nach dem Trocknen während 3—10 Min. in einer nicht mehr als ca. 4—5% freien O₂ enthaltenden Atmosphäre auf Temp. von 750—800°. Nach Erzeugung der fraglichen Oxydschicht können auch schadhafte Glasurstellen ausgebessert werden. Hierzu dient örtliche Erhitzung mit reduzierender Flamme nach Auftragen einer geeigneten Mischung. (Ung. P. 114 353 vom 2/11. 1934, ausg. 15/5. 1936. Oe. Prior. 4/11. 1933. Zus. zu Ung. P. 111 108; C. 1935. II. 4508.) MAAS.

Mid-West Abrasive Co. und Royal H. Rizor, Detroit, Mich., V. St. A., *Schleifmittel*. Um die Schleiffähigkeit von gekörntem Granat zu verbessern, wird dieses Mineral mit einem Alkalihalogenid, z. B. einem eutekt. Gemisch von 2 NaCl u. 1 NaF, vermischt, worauf das Gemisch bis dicht unter den F. des Alkalialzses (etwa 650°, 30 Min.) in

Ggw. von O₂ erhitzt wird. Nach dem Abkühlen werden die beiden Stoffe wieder getrennt. (A. P. 2 050 212 vom 22/4. 1935, ausg. 4/8. 1936.) HOFFMANN.

Independent Grinding Wheel Co., Inc., übert. von: Cecil E. Wilson, Covington, La., V. St. A., *Herstellung von Schleifscheiben*. Ein Gemisch aus Schleifkörnern, Ton, MgO u. einer wss. MgCl₂-Lsg. wird verformt. Nach dem Erhärten wird die M. entfornt u. von der Oberflächenschicht befreit. (Can. P. 356 161 vom 4/2. 1935, ausg. 25/2. 1936.) HOFFMANN.

Duro-Ray Ltd., übert. von: Albert Moore Barnes, London, England, *Spiegelherstellung*. Zum Schutz der spiegelnden Ag-Schicht wird diese elektrolyt. zuerst mit Cu u. dann mit Pb überzogen. (Can. P. 356 929 vom 24/6. 1935, ausg. 31/3. 1936. E. Prior. 8/2. 1934.) MARKHOFF.

Duro Ray Ltd., London, *Verspiegelungsverfahren*. Die Komponenten der Versilberungslsg. werden mit Umgebungstemp. (18°) als Fl.-Strahlen vermischt; mit dem gemischten Strahl wird zu die versilbernde, bei Umgebungstemp. (18°) gehaltene Unterlage unter ständiger Bewegung u. mit der Maßgabe bespült, daß die Versilberungslsg. lediglich so lange mit der Unterlage in Berührung bleibt, als sie festhaftendes, lückenlose Überzüge bildendes, kolloidales Ag abscheidet, z. B. 10—15 Sek. lang. Die Ag-Schicht läßt man lediglich zu einer im voraus festgelegten Dicke anwachsen u. überzieht sie dann in einer mit Zusätzen wie Pepton oder Nelkenöl versehenen Pb(ClO₄)₂-Lsg. elektrolyt. mit einer 0,005 mm dicken, gleichfalls lückenlosen u. kolloidalen Pb-Schicht. (Ung. P. 114 915 vom 4/6. 1935, ausg. 15/9. 1936.) MAAS.

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny & Cirey, Paris, *Härten von Glas*, dad. gek., daß die zu härtende Glasoberfläche mit aus Metallborsten gebildeten Bürstenflächen in Berührung gebracht u. hierdurch schroff gekühlt wird. — Vorr. (D. R. P. 634 628 Kl. 32 a vom 17/7. 1935, ausg. 31/8. 1936. F. Prior. 10/4. 1935. F. P. 800 321 vom 10/4. 1935, ausg. 2/7. 1936.) KARMAUS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Waldemar Kaufmann, Frankfurt a. M., und Everhard Bungartz, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Herstellung von ultraviolettdurchlässigen Gläsern* nach Patent 633 269, dad. gek., daß der Glassatz neben Bariummetaphosphat Aluminiummetaphosphat enthält. (D. R. P. 634 698 Kl. 32 b vom 21/5. 1931, ausg. 1/9. 1936. Zus. zu D. R. P. 633 269; C. 1933. II. 3471 [F. P. 751 524].) KARMAUS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Everhard Bungartz, Frankfurt a. M.-Griesheim, und Waldemar Kaufmann, Frankfurt a. M.), *Herstellung von ultraviolettdurchlässigen, farblosen, gut wasserbeständigen Gläsern* nach Patent 633 269, dad. gek., daß der Glassatz neben Bariummetaphosphat bis etwa die gleiche Menge Calcium- oder u. Magnesiummetaphosphat enthält. (D. R. P. 634 699 Kl. 32 b vom 28/11. 1931, ausg. 1/9. 1936. Zus. zu D. R. P. 633 269; C. 1933. II. 3471 [F. P. 751 524].) KARMAUS.

A. Cleve von Euler, Guldsmedshyttan, Schweden, *Aufbewahren von maschinell hergestelltem Fensterglas*. Zur Vermeidung von Fleckenbildg. beim Aufbewahren in Fächern o. dgl. wird das Glas zwecks Abschlusses der Luft mit Steinöl, Petroleum oder einer anderen in W. ganz oder fast unl. Fl. oberflächlich behandelt, z. B. durch Besprühen. (Schwed. P. 86 664 vom 20/3. 1935, ausg. 23/6. 1936.) DREWS.

Libbey-Owens-Ford-Glass Co., übert. von: Joseph D. Ryan und George B. Watkins, Toledo, O., V. St. A., *Sicherheitsglas*. Als Klebemittel für die aus einem Cellulosederiv. oder Kunstharz bestehende Zwischenschicht eignen sich Stoffe aus jeweils dem gleichen Material, deren polare Gruppen (COOH-, OH-, COH- u. CO-) durch Teilhydrolyse vermehrt worden sind. — Für eine Celluloseacetatzwischenschicht verwendet man als Klebemittel 50 (Teile) Celluloseacetat, die 2 Stdn. in 834 W., 7 konz. HCl u. 11 75% ig. H₃P₂O₇ auf 95° erwärmt worden sind, gemeinsam mit Weichmachern. — Entsprechend werden 20 g Vinylacetat + Vinylchloridmischpolymerisat gel. in 400 ccm Aceton mit einem Gemisch von 25 ccm konz. HCl u. 75 ccm Aceton im Sieden gehalten. Celluloseäther werden analog mit einem Bleichmittel (z. B. KMnO₄) oder W. behandelt. — Die verfahrensgemäß hergestellten Klebemittel können auch als selbstständiges alleiniges Zwischenschichtmaterial Verwendung finden. (A. PP. 2 042 485 u. 2 042 486 vom 27/8. 1934, ausg. 2/6. 1936.) SALZMANN.

Dupont Viscoloid Co., Wilmington, Del., übert. von: John W. Haight, Arlington, N. J., und Ernest Rodman, Marshallton, Del., V. St. A., *Verbundglas*, gek. durch eine Zwischenschicht aus z. B. 100 (Teilen) Celluloseacetat, 76 Diäthylenglykol-

dipropionat, 60 A. u. 20 Aceton. Statt des Weichmachungsmittels, welches für die Plastizität u. Lichtbeständigkeit der splitterauffangenden Schicht von erheblicher Bedeutung ist, können Homologe bzw. Äther mehrwertiger Alkohole, die mit anderen niedrigen Fettsäuren verestert sind, oder deren Mischungen gegebenenfalls auch mit anderen Weichmachern Verwendung finden. Verpreßt wird in Abwesenheit eines Klebmittels bei 135—170° u. etwa 14 at. (A. P. 2 040 937 vom 21/7. 1934, ausg. 19/5. 1936.) SALZMANN.

William Feldenheimer, London, England, *Bleichen von Ton*. Feuchter Ton wird in Ggw. eines Red.-Mittels, wie H₂SO₃, mit einer Lsg. von K₂Cr₂O₇, behandelt. (A. P. 2 053 329 vom 23/8. 1935, ausg. 8/9. 1936. E. Prior. 19/10. 1934.) HOFFMANN.

Hubert Wagner, Stuttgart, *Herstellung von als Puzzolane zu verwendendem gebranntem Ton*. Ton wird in einer mindestens im wesentlichen von S oder S-Verb. freien Atmosphäre gebrannt u. zwar entweder unter Verwendung von S-freien Brennstoffen oder in Öfen mit indirekter Befuerung des Brenngutes. (D. R. P. 636 703 Kl. 80b vom 5/12. 1934, ausg. 15/10. 1936.) HOFFMANN.

M. Perkiewicz, Ludwikowo, Polen, *Erzeugung von Tonwaren mit reinfarbiger Außenfläche*. Die Tonwaren werden vor dem Brennen mit einer harzhaltigen, zugleich W. u. eine organ. Fl. enthaltenden Aufschlämmung überzogen. Diese organ. Fl. soll das Harz lösen u. eine größere Dampfspannung als W. besitzen. Farbige brennende Tone oder Farboxyde können der Aufschlämmung zugesetzt werden. An Stelle des Harzes können auch Resinate, wie Fe-, Mn-, Co- u. insbesondere Ba-Resinat, verwendet werden. (D. R. P. 635 521 Kl. 80b vom 28/4. 1935, ausg. 21/9 1936.) HOFFMANN.

Hermann Döhler, Lauf, Pegnitz, *Herstellung eines leichten, feuerbeständigen Pulvers*. Organ. Stoffe, welche feinst verteilte anorgan. Stoffe enthalten, z. B. Papierstaub, Altpapier o. dgl., werden bei Temp. über 600° gebrannt. (D. R. P. 636 128 Kl. 80b vom 5/12. 1934, ausg. 3/10. 1936.) HOFFMANN.

N. V. voor Keramische en Chemische Industrie „Kero-Chimica“, Amsterdam, *Herstellen keramischer Körper durch Zusammensetzen einzelner Teilkörper*. Nach dem Gießverf. hergestellte Teilkörper mit tixotropen Eigg. werden unter der Einw. kurzer schneller Schwingungen vereinigt. (D. R. P. 636 254 Kl. 80a vom 19/12. 1931, ausg. 6/10. 1936.) HOFFMANN.

Soc. an. des Hauts-Fourneaux de la Chiers, Frankreich, *Herstellung feuerfester Steine*. Calciniertes Kalk oder Dolomit wird pulverisiert u. mit einer geringen Menge Fe₂O₃ oder Cr₂O₃ vermischt. Die M. wird erhitzt, damit sie keine Feuchtigkeit anzieht u. schließlich unter einem Druck von 300—1000 kg/qcm zu Steinen gepreßt, die bei 1350—1500° gebrannt werden. (F. PP. 799 930 u. 799 931 vom 26/3. 1935, ausg. 23/6. 1936.) HOFFMANN.

Babcock & Wilcox Co., Newark, N. J., übert. von: **Charles L. Norton jr.**, Boston, Mass., V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*. Um die Bldg. von Mullitkristallen beim Erhitzen von Gegenständen aus Aluminiumsilicaten bei verhältnismäßig niedrigen Temp. zu ermöglichen, werden der Grundmasse vor dem Verformen glasbildende Stoffe von niedrigem F. zugesetzt, welche beim Erhitzen mit den Grundstoffen unter Bldg. eines höherschm. Glases in Rk. treten. Derartige Zusatzstoffe sind beispielsweise Borosilicatgläser, wie sie sich aus einem Gemisch aus 144 (Teilen) CaO, 55 Feldspat, 49 Na₂CO₃, 925 Borax u. 18 SiO₂ beim Erhitzen bilden. (A. P. 2 051 964 vom 28/2. 1935, ausg. 25/8. 1936.) HOFFMANN.

Quigley Co., Inc., übert. von: **John McBride Knot**, South River, N. J., V. St. A., *Feuerfeste Masse*, bestehend aus einem Gemisch aus tonreicherem Zement, gesintertem u. zerkleinertem Dolomit u. zerkleinertem Chromit. Die M. kann nach dem Anmachen mit W. zum Auskleiden von Öfen verwendet werden. (A. P. 2 051 002 vom 23/12. 1932, ausg. 11/8. 1936.) HOFFMANN.

Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine, Frankreich, und **Clarence Jesse Brockbank**, England, *Herstellung feuerfester Massen*. Graphit u. oder SiC werden gegebenenfalls in Ggw. eines organ. Bindemittels mit 5—10% Fe, Cr, Ni, Mn oder V, deren Legierungen oder deren Oxyden vermischt. Im letzteren Falle ist für die Anwesenheit eines Red.-Mittels Sorge zu tragen. Beim Erhitzen der M. bildet sich auf der Oberfläche eine Glasurschicht, welche die M. vor Oxydation schützt. Die aus dieser M. erzeugten Formlinge sind temperaturwechselbeständig. Beispielsweise werden 36 kg Graphit, 60 SiC, 12 Sand, 16 einer Fe-Mn Legierung u. 50 Teer oder ein ähnliches organ. Bindemittel miteinander vermischt. (F. P. 800 855 vom 18/4. 1935, ausg. 21/7. 1936.) HOFFMANN.

Quigley Co., Inc., übert. von: **John M. Knothe**, South River, N. J., V. St. A., *Feuerfeste Masse für Ofenauskleidungen*, bestehend aus einem Gemisch aus getrocknetem Chromit, calciniertem MgO, tonerreichem Zement (Schmelzzement) u. W. Das MgO ist so zu bemessen, daß sich mit dem Al₂O₃ des Zementes beim Erhitzen der M. Spinell bildet. Die M. wird nach dem Erhärten auf der Ofenwandung auf Temp. über 2300° F erhitzt. (A. P. 2 051 003 vom 28/11. 1933, ausg. 11/8. 1936.) HOFFMANN.

Southern States Portland Cement Co., Rockmart, Ga., V. St. A., *Herstellung von Zement*. Es werden zwei Klinker erbrannt, von denen der eine im wesentlichen aus Tricalciumsilicat (I), der andere aus akt. Kieselsäure (II), CaO·Al₂O₃·2 SiO₂, CaO·FeO·2 SiO₂ u. CaO·SiO₂ besteht. Die beiden Klinker werden in einem solchen Verhältnis miteinander vermischt, daß II ausreicht, um das beim Abbinden aus I freierwende CaO zu neutralisieren. (E. P. 447 722 vom 2/10. 1935, ausg. 18/6. 1936. A. Prior. 1/11. 1934.) HOFFMANN.

Bryan F. Brice und Paul B. Brice, Cook County, Ill., V. St. A., *Herstellung von Zementgegenständen*. Zement wird mit einer überschüssigen W.-Menge angefeuchtet, worauf dem Gemisch inerte Füllstoffe, Faserstoffe u. ein pulverter, über 212° F schm. KW-stoff, z. B. Gilonit, dem Harz, Terpentinöl u. chinesis. Holzöl zugesetzt sein können, zugemengt werden. Die M. wird über den Kp. des W. erhitzt u. durch Pressen verformt, wobei diese erhöhte Temp. so lange aufrecht erhalten wird, bis die letzten Reste der ungebundenen Wasser verdampft sind. (A. P. 2 044 204 vom 28/4. 1936, ausg. 16/6. 1936.) HOFFMANN.

Soc. Les Enduits céramiques Gergor, Frankreich, *Herstellung von glänzenden Zementüberzügen*. Beliebige Baustoffe, wie Formlinge aus Zement, Stein, Holz o. dgl., werden zuerst mit einem Gemisch aus Zement, Casein, körnigen inerten Füllstoffen u. W. überzogen. Nach dem Trocknen wird dieser Überzug mit einem Gemisch aus Zement, Faserstoffen, wie Asbest, u. einer wss. Lsg. aus Alkalichlorid, z. B. NaCl, AlCl₃ u. CaCl₂, bedeckt, welches eine glänzende Oberfläche bildet. Zur Erhöhung des Glanzes wird die Oberfläche noch lackiert. (F. P. 801 076 vom 22/1. 1936, ausg. 27/7. 1936. Belg. Prior. 23/1. 1935.) HOFFMANN.

Frederick E. Miller, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Masse zum Färben und Wasserabweismachen von Zementgegenständen*, bestehend aus einer alkoh. Farblsg., welche mit einem arom. KW-stoff, wie Bzl., Toluol, Xylol o. dgl., u. einem bituminösen Stoff, wie Steinkohlenteer oder Asphalt, vermischt ist. (A. P. 2 047 426 vom 1/4. 1935, ausg. 14/7. 1936.) HOFFMANN.

Établissements Chollet-Lefèvre, Frankreich, *Herstellung von Schaumbeton*. Als Stabilisierungsmittel für die Schaumblasen im Beton, welche durch Einrühren von Luft oder auf chem. Wege erzeugt werden können, wird ein Gemisch aus 100 l W., 1 kg Na₂CO₃, 2,2 kg Saponin u. 2 l HCHO benutzt. Die Mischung wird nach Bedarf dem Mörtel zugesetzt. (F. P. 799 997 vom 30/3. 1935, ausg. 24/6. 1936.) HOFFMANN.

Eugène Freyssinet, Frankreich, *Beschleunigen des Abbindens und Erhärtens von Mörtelmassen*. Das Verf. nach F. P. 797 786 kann auch unter Verwendung von Schlackenzementen oder von Schlacken enthaltenden Mörtelmischungen durchgeführt werden. (F. P. 46 772 vom 29/4. 1935, ausg. 11/9. 1936. Zus. zu F. P. 797 786; C. 1936. II. 2202 u. E. P. 453 555 vom 10/1. 1936, ausg. 8/10. 1936. F. Prior. 15/1. u. 29/4. 1935.) HOFFMANN.

Robert Kuftner, Wiesbaden, Deutschland, *Verbesserung von Wasserglasmörteln* durch Zusatz von zerkleinerten, blättchenförmig sich spaltenden Mineralien, wie Schieferarten o. dgl. Es soll ein Wasserglas verwendet werden, in welchem das Verhältnis Na₂O:SiO₂ 1:4 beträgt. Säuren, insbesondere Huminsäuren, können der M. zugesetzt werden. (It. P. 322 244 vom 14/7. 1934.) HOFFMANN.

Carl Letters, Deutschland, *Herstellung von Emulsionen zum Wasserdichtmachen von Mörteln*. In einer alkal. Lsg. werden Fettsäuren von hohem Mol.-Gew. oder Gemische solcher Fettsäuren mit verseifbaren Ölen u. Fetten unter gleichzeitiger Anwendung nicht verseifbarer Öle u. Fette in Ggw. eines Emulgierungsmittels u. von Schutzkoll. (Schleimstoffen, Sulfitaablage) emulgiert. Beispielsweise werden 5 (Teile) einer Fettsäure mit 6 Mineralöl u. 89 einer alkal. gemachten Lsg. von Eiweißstoffen u. Sulfitaablage vermischt u. zur Emulsion gebracht. (F. P. 800 709 vom 12/12. 1935, ausg. 17/7. 1936. D. Prior. 13/12. 1934.) HOFFMANN.

Noel Phillips, England, *Plastische Masse zum Ausfüllen von Löchern in Wänden o. dgl.*, bestehend aus einem innigen Gemisch aus Faserstoffen, pulverförmigen Füllstoffen u. einem erhärtenden fl. Bindemittel, z. B. Zementmilch, einer Lsg. von Celluloid

in Amylacetat, Leinöl o. dgl. Als Faserstoff kommt in erster Linie Asbest zur Anwendung. (F. P. 800 165 vom 31/12. 1935, ausg. 29/6. 1936. E. Priorr. 27/5. u. 2/11. 1935.)
HOFFMANN.

[russ.] Rodion Michailowitsch Michailow, Asbestbaumaterialien. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (II, 373 S.) Rbl. 7.00.

Corrado Rovini, Il vetro. Trattato storico-tecnico-scientifico sulla fabbricazione del vetro Pisa: U. Giardini 1935. 3 voll. (VII, 1410 S.) 8^o.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

—, Eine neue Methode zur Herstellung von Superphosphat. (Vgl. C. 1936. II. 2775.) Es wird das kontinuierlich arbeitende MAXWELL-Verf. geschildert. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 333—38. 1936.) DREWS.

N. K. Firschtenberg, Untersuchung des Reaktionsteiles der kontinuierlichen Superphosphatherstellung nach der Methode der Zerstäubungstrocknung. (Vgl. C. 1936. I. 1091.) Vf. untersucht den Einfluß der Rührgeschwindigkeit, Säurekonz., Temp., Rk.-Dauer bei der kontinuierlichen Zers. von Phosphoritmehl (0—8^o/₁₀₀ Rückstand auf 100-Maschensieb) mit H₂SO₄. Um eine fl., nicht erstarrte Mischung zu erhalten, ist eine Umfangsgeschwindigkeit des Rührers von 4,5—6 m/sec anzuwenden. Das fertige Gemisch, das in den Trockner geht, soll 17—19^o/₁₀₀ W. enthalten, was einer H₂SO₄-Konz. von 50^o B \acute{e} entspricht. Die Rk.-Temp. erreicht 102—106^o, die Zers. 85—87^o/₁₀₀. Die notwendige Rk.-Dauer ist 15—20 Min. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 13. 915—21. Aug. 1936. Ukrain. Inst. f. angew. physik. Chemie.) BAYER.

Henri Coupin, Zubarmachung von Seelgen. Sie dienen in frischem oder fermentiertem Zustand als Düngemittel, insbesondere für Kartoffeln u. Zwiebeln. Durch Verbrennen erhält man aus ihnen eine im wesentlichen aus Na₂CO₃ u. K₂CO₃ bestehende Asche. Für bakteriolog. Zwecke können die Algen vorteilhaft die Gelatine ersetzen. Die Gewinnung eines für Nahrungsmittelzwecke geeigneten Prod. („Kanten“) wird beschrieben. Es findet Verwendung bei der Herst. von Gelees, Pasteten, als Appretierungsmittel, Klärmittel für Wein, Bier o. dgl. Außer als Viehfutter werden gewisse Algen noch für bestimmte medicin. Zwecke benutzt. (Rev. sci. 74. 489—97. 22/8. 1936.) DREWS.

G. Ruschmann, Die Zersetzung pflanzlicher und tierischer Rückstände im Boden, Stallmist und Kompost. Die Zers. der organ. Substanz im Boden wird ebenso wie beim Stallmist u. Kompost als Gärung angesehen. Im einzelnen wird die Zers. von Pektin, Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Tannin, Fetten u. Ölen besprochen, sowie die Eiweißzers. u. Umwandlung der N-haltigen Verbb., mit denen die Humusbdg. im Boden aufs engste zusammenhängt. Der Grad der Ammonifikation u. Nitrifikation wird durch das N:C-Verhältnis bestimmt, das nicht ziemlich konstant (1:10) ist, sondern je nach klimat. Bedingungen u. Bodeneigg. erheblich nach oben u. unten schwanken kann; in engem Zusammenhang hiermit steht der Humifizierungsgrad des organ. Düngers. Umfangreicher Schrifttumsnachweis. (Forschungsdienst 2. 245—58. 1/9. 1936. Landsberg [Warthe].) LUTHER.

Y. D. Wad und F. K. Jackson, Humusverbindungen und anorganische Düngemittel. Feldvers. mit Baumwolle zeigten, daß bei Verwendung von organ. Düngemitteln (Stallung etc.) in genügenden Mengen eine Beigabe von Mineralung nicht nötig ist. (Nature, London 137. 582. 4/4. 1936. Indore [Indien].) GRIMME.

H. Kuron, Die Umsetzungen des Düngerkalkes im Erdboden. Besprochen werden die Umsetzungen von CaO, Ca(OH)₂ u. CaCO₃ im Boden, u. zwar unter anderem die zwischen Ca(OH)₂ u. Bodenluft, die der Kalkdünger mit der fl. Bodenphase, sowie die von Ca(OH)₂ u. CaCO₃ mit dem festen Bodenanteil, ferner die Formen des CaCO₃ im Boden u. die Bindung des Kalkes an den festen Bodenanteil. Einzelheiten im Original. (Landwirtsch. Jb. 83. 601—710. 1936.) LUTHER.

J. S. Joffe und L. Kolodny, Kalifizierung im Boden. Orientierende Verss. ergaben, daß Silicate nicht für die Festlegung des K₂O in Frage kommen, daß jedoch verschiedene Phosphate, vor allem Al- u. Fe-Phosphate in hohem Maße befähigt sind, K unausnutzbar bzw. unaustauschbar festzulegen. Aber auch das NH₄-Ion kann K-fixierend wirken. Eingehende Mitteilungen folgen. (Science, New York [N. S.] 84. 232. 4/9. 1936.) GRIMME.

T. R. Bhaskaran und V. Subrahmanyan, Neue Aussichten der Stickstoffizierung im Boden. (Vgl. C. 1936. II. 1049.) Die Prodd. der Gärungsvorgänge im Boden,

flüchtige Fettsäuren u. deren Salze, sollen nach Verss. der Vff. günstig auf die N-Fixierung einwirken. (Current Sci. 5. 78—79. Aug. 1936. Bangalore.) GRIMME.

E. V. Bobko, T. V. Matveeva, T. D. Doubachova und A. I. Philippow, *Untersuchungen über die Absorption von Bor durch den Boden*. Gefäß- u. Feldverss. ergaben, daß durch übermäßige Kalkung Bor im Boden unausnutzbar festgelegt wird. Es konnte noch nicht nachgewiesen werden, ob die Festlegung auf chem. Vorgängen beruht. Bor wirkt stimulierend auf den Pflanzenwuchs, vor allem verstärkt es den Nitrifikationsverlauf. (Ann. agronom. [N. S.] 6. 691—701. Sept./Okt. 1936.) GRIMME.

Raymond Chaminade und Gustave Drouineau, *Untersuchungen über den Chemismus austauschfähiger Kationen*. Von den Hauptbestandteilen des Bodens können die austauschfähigen Kationen Mg, K u. NH_4 „zurückgehen“, während dies bei Ca u. Na niemals der Fall ist. Unterwirft man einen Boden einer energ. mechan. Bearbeitung, so werden ursprünglich nichtaustauschfähige Kationen austauschfähig. Vff. führen dies darauf zurück, daß sich im Boden die Bestandteile in 2 verschiedenen Formen vorfinden, eine austauschfähige Form fixiert auf der Oberfläche kolloidaler Teilchen des Bodens u. eine nichtaustauschfähige Form, welche von dem Kristallgitter der Koll. eingehüllt ist. Der „Zurückgang“ ist der Übergang der ersteren Form in die zweite. Er kann durch mechan. Bearbeitung rückgängig gemacht werden. (Ann. agronom. [N. S.] 6. 677—90. Sept./Okt. 1936. Versailles.) GRIMME.

W. E. Ball und O. C. French, *Schwefelsäure zur Unkrautbekämpfung*. Bericht über jahrelange Verss. zur Unkrautvernichtung mit H_2SO_4 , besonders bei Senf u. Hederich. Konz. der H_2SO_4 u. Menge der angewandten Lsg. sind den klimat. Bedingungen anzupassen. In der Regel hat man mit 10%ig. H_2SO_4 in einer Menge von 130 Gallonen je acre zu rechnen. (Univ. California. Agric. Exp. Stat. Bull. 596. 27 Seiten. 1935.) GRIMME.

R. M. Barnette, J. P. Camp, J. D. Warner und O. E. Gall, *Die Verwendung von Zinksulfat bei Mais und anderen Feldpflanzen*. Eingehende Verss. ergaben, daß die in Florida verbreitet auftretende Maischlorose durch geringe Beidüngung von ZnSO_4 oder Düngungen mit tier. Dünger bekämpft werden kann. Wirksam gegen die Krankheit sind auch Blattkompost u. mehrjährige Brache. ZnSO_4 kann allein, aber auch in Mischung mit anderem Mineraldünger gegeben werden. Durch ZnSO_4 wird die Salpeterwrkg. stimuliert. Die günstige Wrkg. des ZnSO_4 wurde auch beobachtet bei Weizen, Hafer, Erdnuß, Feldbohnen u. -erbsen, Zuckerrohr u. Gründungspflanzen. (Univ. Florida. Agric. Exp. Stat. Bull. 292. 47 Seiten. März 1936. Gainesville [Florida].) GRIMME.

Walter Ebeling, *Wirkung von Ölspritzungen auf die rote californische Schildlaus in verschiedenen Entwicklungsstadien*. Verss. zur Bekämpfung der californ. roten Schildlaus, *Aonidiella aurantii* Mask. durch Verwendung von Ölemulsionsspritzmitteln, hergestellt aus Mittel- u. Leichtölen unter Beigabe von mit Triäthanolaminstearat oder -oleat emulgiertem Paraffin als Verdunstungsverlangsammer. Es zeigte sich, daß die Wrkg. auf den Schädling in den jugendlichen Entw.-Stadien stärker ist als bei ausgewachsenen Tieren. (Hilgardia 10. 95—125. 1936. Riverside [Cal.].) GRIMME.

W. D. Whitcomb, *Naphthalin als Gewächshausräucherndmittel*. Naphthalindampf erwies sich als wirksames Mittel gegen rote Spinne u. Gewächshaustrips. Seine Wirksamkeit erhöht sich mit Ansteigen der Temp. u. der relativen Feuchtigkeit. (Massachusetts Agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 326. 29 Seiten. 1935. Amherst [Mass.].) GRIMME.

W. Speyer, *Die Wirkung von Rohbenzol auf das Pflanzenwachstum*. Zur Vernichtung von Kartoffelkäferherden wird mit Vorteil Rohbenzol verwendet; die Stauden werden nach vorherigem Übergießen mit Bzl. in 2 m tiefe Gruben eingegraben; der Boden wird je 1 qm mit 4—5 l Bzl. gleichmäßig begossen. Verss. ergaben, daß auf den vorschrittlich begossenen Stellen keinerlei schädliche Nachvrkkg. zu beobachten waren, Roggen, Kartoffeln, Lein u. Mohrrüben wuchsen gut. Dagegen war an den Stellen, an denen sich die Bzl.-Krautgruben befanden, noch deutlich Bzl.-Geruch wahrnehmbar; die daraufstehenden Pflanzen kümmernten, bzw. es fehlte jeder Pflanzenwuchs. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 46. 411—17. 1936. Stade.) GRIMME.

Allen M. Pearson, *Die Rolle von Fichtenöl in Fliegenspritzmitteln*. Fichtenöl vergrößert die Giftigkeit von Pyrethrumextrakt entsprechend der Menge des Zusatzes u. bewirkt einen schnelleren „Umfall“ als Pyrethrum allein. Es macht Pyrethrumzubereitungen beständiger gegenüber Zers. durch Sonnenlicht. Derriszubereitungen werden in gleicher Weise verbessert, die Verbesserung ist noch stärker als bei Pyrethrum. Die Giftigkeit von aliph. Thiocyanaten wird durch Fichtenöl nicht verstärkt. Fichtenöl

verstärkt auch die Abwehrwrkg. der anderen Zubereitungen. (Univ. Delaware. Agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 196. 58 Seiten. 1935.) GRIMME.

H. L. Haller und D. B. La Forge, Bestandteile von *Pyrethrumblüten*. 4. Die *Semicarbazone von Pyrethrin I und II und von Pyrethrolon*. (3. vgl. ACREE, SCHAFFER, HALLER, C. 1936. II. 3461.) Durch fraktionierte Verteilung zwischen Pae. u. Essigsäure wurden jetzt aus 70% Gesamtpyrethrin enthaltendem Material Konzentrate mit etwa 87% *Pyrethrin II* u. mit etwa 57% *Pyrethrin I* erhalten. — Behandlung von 80 bis 87% *Pyrethrin II* aufweisenden Konzentraten in A. mit Semicarbazidhydrochlorid u. Pyridin (vorteilhafter als das von STAUDINGER u. RUZICKA, Helv. chim. Acta 7 [1924] 177 verwendete Na-Acetat) ergab quantitativ u. in reiner Form das *Pyrethrin II-semicarbazon*, C₂₃H₃₃O₅N₃ oder C₂₃H₃₁O₅N₃, Krystalle (aus 95%ig. A. oder Ä.), F. 165°, swl. in Ä. Hydrolyse mit wss. Oxalsäure lieferte in schlechter Ausbeute *Pyrethrin II* zurück. — 2-mal im HICKMAN-Ofen dest. *Pyrethrin II* muß bei der Dest. eine Umlagerung erfahren haben, es gab zwar der Zus. von *Pyrethrin II*, C₂₃H₃₀O₅ oder C₂₃H₂₈O₅, entsprechende Analysenzahlen u. zeigte hohe Giftigkeit, lieferte aber mit Semicarbazid ein von *Pyrethrin II-semicarbazon* verschiedenes Prod., aus dem nach Verseifung sehr geringe Mengen *Pyrethrolonsemicarbazon* erhalten wurden. Red. von *Pyrethrin (II)-semicarbazon* mit H₂(+ PtO₂) in Essigester wie auch Behandlung des reduzierten *Pyrethrin (II)-konzentrats* mit Semicarbazid ergab *Tetrahydropyrethrin (II)-semicarbazon*, C₂₃H₃₇O₅N₃ oder C₂₃H₃₅O₅N₃ (I), Krystalle (aus verd. A.), F. 141—142°. — *Pyrethrin (I)-semicarbazon*, Krystalle, F. 118°, wurde aus *Pyrethrin (I)-haltigem Konzentrat* nicht rein erhalten u. hatte die ungefähre Zus. C₂₂H₃₃O₃N₃. Verseifung mit wss. Oxalsäure ergab in 30% Ausbeute *Pyrethrin I*, das das *Semicarbazon* unverändert zurückbildete. Bei etwa 1 mm Druck dest. *Pyrethrin I* scheint ebenfalls zu einem großen Teil durch die Dest. verändert worden zu sein, da es nur 50% an *Semicarbazon* ergab. — *Pyrethrolonsemicarbazon*, aus *Pyrethrin (I)-* u. *(II)-semicarbazon* mit NaOCH₃ in Methylalkohol neben anderen Prodd., Krystalle, F. 208° Zers. Die Zahlen einer Reihe von Analysen stimmen auf die Zus. C₁₂H₁₇O₂N₃, während STAUDINGER u. RUZICKA (l. c.) C₁₂H₁₉O₂N₃ gefunden hatten. Red. mit H₂(+ PtO₂) lieferte das auch durch Verseifung von I mit NaOCH₃ in Methylalkohol erhältliche *Tetrahydropyrethrolonsemicarbazon*, Krystalle, F. 196° Zers., dem die Zus. C₁₂H₂₁O₂N₃ (statt früher C₁₂H₂₃O₂N₃) zukommt. — *Pyrethrolon* selbst wurde nicht dargestellt, aber der Unterschied zwischen den früher angenommenen Zus. der beiden vorst. *Semicarbazone* u. den jetzt beobachteten Analyseergebnissen muß zu einer Revision der Formel des *Pyrethrolons* u. seiner Derivv. führen, wenn es 2 H-Atome weniger enthält als bisher angenommen. (J. org. Chemistry 1. 38—51. März 1936. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) BEHRLE.

R. Meurice, Die Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten. Verss., gewisse Unstimmigkeiten in der PO₄'''-Best. nach HERZFELDER u. VAN DORMAEL an Hand von Bestst. mit freier H₃PO₄ aufzuklären, ergaben folgende Resultate: 1. Beim Trocknen der H₂SO₄ bis 110° erfolgte keine W.-Abgabe. 2. Superphosphat, nach der gleichen Methode behandelt, darf im Vakuum nur bis 60° oder in der Kälte über H₂SO₄ zur Entwässerung behandelt werden. Anderenfalls findet eine Rückbildg. der H₃PO₄ unter dem Einfluß von Hitze u. Feuchtigkeit statt, u. die PO₄'''-Werte fallen zu hoch aus. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [3] 18. 229—30. 15/9. 1936. Gembloux [Belgien], Inst. agronomique.) ECKSTEIN.

N. E. Edlefsen und R. C. Colbe, Vergleich der Spezifischgewicht- und der Pipettenmethode zur Bestimmung der Dichte von Bodensuspensionen. Beide Methoden gaben genügend übereinstimmende Werte. (Soil Sci. 42. 131—36. Aug. 1936.) GRIMME.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Edward W. Harvey**, Highland Park, N. J., V. St. A., *Phosphatdüngemittel*. Super- oder Doppelsuperphosphat wird mit solchen Mengen NH₃ behandelt, daß die freie Säure neutralisiert u. das CaH₄(PO₄)₂ in CaHPO₄ übergeführt wird. Das feinzerteilte neutralisierte Prod. wird innig mit gemahlem Kalkstein oder Dolomit in Mengen von 2,5—25% vermischt. Man erhält ein nichtbackendes, rieselfähiges Düngemittel, welches die Bodenacidität nicht erhöht. (A. P. 2 053 432 vom 13/9. 1933, ausg. 8/9. 1936.) KARST.

Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V., Deutschland, *Phosphatdüngemittel*. Die Ableitung der F enthaltenden Verbrennungsgase aus der Zone der Rk.-Temp. geschieht durch Erhitzen von Rohphosphat in Ggw. von SiO₂ mit W.-Dampf enthaltenden Heizgasen im Gleichstrom zur Bewegung des Aufschlußprod. SiO₂-freie

Rohphosphate werden in Ggw. von Verbb. erhitzt, welche, wie z. B. Fe_2O_3 , Al_2O_3 oder TiO_2 , ein flüchtiges Fluorid bilden. Die Erhitzung kann in einem in zwei Teile geteilten Drehrohfen stattfinden. — Hierzu vgl. auch Dän. P. 52 014; C. 1936. II. 3717. (F. P. 799 190 vom 5/2. 1935, ausg. 8/6. 1936. D. Priorr. 9/2., 15/8. u. 1/11. 1934.)

KARST.

Herman Jan Groenewegen, Bilthoven, *Organisches Düngemittel*. Kein Konservierungsmittel enthaltende Glutine, z. B. Knochen- oder Lederleim, werden vorzugsweise durch Zusammenschmelzen mit Kohlenhydraten u./oder mehrwertigen Alkoholen, einem Füllstoff, wie Kalkmergel, u. geringen Mengen eines Nährsalzes für Bakterien, wie Na_2HPO_4 , innig vermischt. Das Gemisch wird dann in feinverteilter Form gebracht u. gegebenenfalls mit Bakterienkulturen geimpft. Man kann auch nur einen Teil des Düngemittels mit Bakterienkulturen beimpfen u. die M. nach einiger Zeit vor dem Gebrauch mit dem Rest des Düngemittels vermengen. Das Düngemittel ist besonders geeignet, das Bakterienwachstum im Boden zu fördern. (Holl. P. 38 756 vom 5/2. 1934, ausg. 15/8. 1936.)

KARST.

Central Paper Co., Menasha, übert. von: **Harold E. Wright**, Appleton, Wis., V. St. A., *Papier zur Bodenbedeckung und Düngung*. Bogen oder Streifen eines undurchdringlichen Papiers werden auf der einen Seite mit einer aus N-haltigen Klebstoffen, wie tier. Leim oder Casein, u. l. Düngesalzen, Silicagel, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 u. dgl. bestehenden Schicht überzogen, die bei Verwendung des Papiers im Gartenbau o. dgl. den Boden berührt. Die Pflanzennährstoffe werden durch Herauslösen den Kulturpflanzen bzw. dem Boden zugänglich. Man erreicht eine gleichmäßige Düngung u. verhindert das Wachstum von Unkräutern. (A. P. 2 038 019 vom 18/2. 1935, ausg. 21/4. 1936.)

KARST.

Josef Sellei, Budapest, *Steigerung des Bodenertrages*. Die Böden bzw. die Saaten oder Setzpflanzen werden der Einw. von fluorezierenden organ. Farbstoffen bzw. farbigen organ. Verbb. ausgesetzt, indem man den Boden mit deren Lsgg. tränkt bzw. Saaten u. Pflanzen mit den Lsgg. gießt. Besonders genannt werden Methylenblau, Wasserblau, Eosin, Resorcinphthalein u. andere Kondensationsprodd. von Phthal säure mit Phenolen, wie Phenolphthalein sowie Metall- u. Halogenderivv. dieser Verbb. Geeignete Lsgg. erhält man z. B. durch Verdünnung eines Tropfens einer 1/100ig. Methylenblaulsg. auf 100 ccm. (Ung. P. 115 038 vom 14/11. 1934, ausg. 1/10. 1936.)

MAAS.

Temple Fay, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Mittel zur Förderung des Pflanzenwachstums* für Topf- u. Freilandpflanzen, bestehend aus einem zu Scheiben-, Tabletten- oder Brikkettform zweckmäßig in Ggw. von W. gepreßten Gemisch von mehr als 50% Torf- oder Sphagnummoos (61 Teile), einem Düngemittel, wie N-haltige Salze, Kalkstickstoff, KNO_3 , NaNO_3 oder $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gemischt mit Superphosphat u. KCl im Verhältnis 5:7:6 (9 Teile), einem Bindemittel, wie Glutin, Stärke, Mehl, Gelatine, Zucker, z. B. Milchzucker (25 Teile) u. Kalk (5 Teile). Für Lagerung u. Transport können die Mittel in wasserdichte Stoffe, wie „Cellophan“, eingehüllt werden. Die Formstücke werden in den Wurzelbereich der Nutzpflanzen gebracht, wo sie das absorbierte W. halten. (A. P. 1 988 307 vom 13/3. 1933, ausg. 15/1. 1935.)

GRÄGER.

Winthrop Chemical Co., Inc., übert. von: **Wilhelm Bonrath**, Leverkusen-I. G.-Werk, und **Ewald Urbschat**, Köln-Mülheim, *Saatgutbeizmittel*, die als wirksames Mittel ein Oxyphenylhydrazin enthalten, in dem die Oxygruppe zweckmäßig in Ortho- oder Parastellung zur Hydrazingruppe steht. Beispiele: 1-Oxy-2-äthylphenyl-4-hydrazin, 1-Oxy-3-cyclohexylphenylhydrazin, 1-Oxy-4-phenylphenyl-2-hydrazin, 1-Oxy-5-naphthylphenyl-4-hydrazinoxalat, 2,2'-Dioxydiphenylmethan-4-hydrazin, 1-Oxy-3-äthoxyphenyl-4-hydrazin, 1-Oxy-2-cyclohexyloxyphenylhydrazintartrat, 1-Oxy-2-phenyloxyphenyl-5-hydrazin, 1-Oxy-4-nitrophenyl-4-hydrazinlactat, 1-Oxy-3-cyanophenyl-4-hydrazin, 1-Oxy-3-cyano-5-methylphenyl-4-hydrazin, Salicylaldehyd-4-oxy-3-aminophenylhydrazin, Acetophenon-3-amino-4-oxy-5-carbonsäureäthylesterphenylhydrazin, Benzoyl-3-carbonamid-4-oxyphenylhydrazin, 1-oxy-3-aldehyd-5-cuminolphenyl-4-hydrazinsulfonsaures Na oder Cyclohexanon-(3,5-sulfonamid-4-oxyphenyl)-benzoylhydrazin. Die Mittel sind in wss. Lsg. sowohl wie z. B. gemischt mit Talkum in Pulverform anwendbar. (A. P. 2 054 062 vom 17/12. 1935, ausg. 15/9. 1936. D. Prior. 1/8. 1934.)

GRÄGER.

Nicolas Moskovits, Ungarn, *Saatgutrockenbeizmittel*, enthaltend Kupferarsenit, -arseniat, -halogenid, -silicat, -phosphat, -wolframat, -chromat, -cyanid, -borat, -oxalat

oder -citrat einzeln oder deren Gemische. (F. P. 776 137 vom 19/7. 1934, ausg. 17/1. 1935.) GRÄGER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Saatgut-trockenbeize*, besteht aus einem organ. Hg-Salz der Formel $R-(CR'OR)-O-(CR''_2)-(CR''_2)-Hg-Y$, in der R ein KW-stoff, R' u. R'' H oder einen KW-stoff u. Y ein negatives Radikal darstellen. (Belg. P. 411 507 vom 28/9. 1935, Auszug veröff. 11/2. 1936. D. Prior. 28/9. 1934.) NITZE.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Saatgut-trockenbeize* enthält eine wasserbeständige organ. Hg-Verb. der Formel $R-Hg-C\equiv C-Hg-R$, in der ein KW-stoffradikal, wie $(CH_2OH)CH_2$, ist. (Belg. P. 411 508 vom 28/9. 1935, Auszug veröff. 11/2. 1936. D. Prior. 28/9. 1934.) NITZE.

Associated Products (Proprietary) Ltd., Durban, Natal, Südafrika (Erfinder: **Philip Rudolph Nel Vermaak**), *Schutzmittel für Tiere gegen Fliegen, Maden und Zecken*. Zur Herst. werden zuerst Aloe ($12\frac{1}{2}$ Unzen), Campher (3 Pfund) u. Naphthalin (10 Pfund) in einem Gemisch von Ä. (5 Gallonen) u. A. („Tanalit“) ($30\frac{1}{2}$ Gallonen) gel. u. dann ein Gemisch von Tran (30 Gallonen), Phenol ($7\frac{1}{2}$ Gallonen), Paraffinöl (20 Gallonen), Eucalyptusöl (2 Gallonen) u. Terpentin (5 Gallonen) zugefügt u. innig vermischt. Statt Aloe kann Quassia verwendet werden. Campher kann fehlen, wenn der Naphthalin geh. erhöht wird. (Aust. P. 20 204/1934 vom 16/11. 1934, ausg. 23/1. 1936.) GRÄGER.

Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd., Melbourne, Australien (Erfinder: **Jack Rowland Atcherley**), *Schützen von Schafen und Rindvieh gegen Insekten*. Die zu schützenden Tiere werden mit wss. Lsgg. oder Emulsionen eingegeben, besprüht oder gewaschen oder unter vor- oder nachherigem Benetzen mit W. mit Pulvern eingestäubt, die Xanthate oder deren Alkylderivv., besonders K-Äthylxanthat oder Na-Isopropylxanthat, enthalten. Es können als wirksame Stoffe Na_2SiF_6 , $BaSiF_6$, As-Verbb., Derris- oder Pyrethrum-pulver, als Netz-, Haft- u. Emulgiermittel, sulfoniertes Öl, wie Fischöl, ein Salz eines sulfonierten Fettalkohols, das Kondensationsprod. eines sulfonierten KW-stoffes mit einem Alkohol-Na-Cetylsulfat, Na-Hexadecansulfonat, isopropyl-naphthalinsulfonsaures Na, u. als Füllmittel Talkum, Kaolin, Bentonit, Dextrin oder Gummi zugesetzt werden. (Aust. P. 20 894/1935 vom 11/1. 1935, aug. 30/1. 1936.) GRÄGER.

American Cyanamid & Chemical Corp., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: **Fred Kenyon Howard**, Californien), *Herstellung von Insekticiden*. Durch Feuchtigkeit leicht zersetzliche Cyanide, wie $Ca(CN)_2$, werden mit wasserabweisenden Stoffen, die selbst insekticide Eigg. haben können, wie Petroleum, Fettsäuren, Schweröl, Leinöl, Wachs oder Pyrethrumöl, gegebenenfalls bei erhöhter Temp. gemischt, worauf trockene Streckmittel, wie Talkum, Kalk, Kieselgur, Ton oder S, zugesetzt werden, um die Mittel verstäubbar zu machen. Durch das Mengenverhältnis der Mischungsstoffe kann die HCN-Entw. geregelt werden. (Aust. P. 22 581/1935 vom 10/5. 1935, aug. 2/4. 1936. A. Prior. 5/2. 1935.) GRÄGER.

Dow Chemical Co., übert. von: **Lindley E. Mills**, Midland, Mich., V. St. A., *Insekticid*, geeignet als Pflanzen- u. Baumspritzmittel, bestehend aus einer Emulsion von einer Petroleumfraktion zweckmäßig mit einem Sulfonierungswert über 50 (zwischen 75 u. 85) ($0,5-1,5\%$) u. o-Dichlorbenzol ($0,1-0,8\%$) mit einem Emulgierungsmittel, wie Na-Caseinat ($0,02-0,04\%$), in W. ($97,66-99,38\%$). (A. P. 2 017 506 vom 26/6. 1933, aug. 15/10. 1935.) GRÄGER.

Erik Gustaf Adolf Wikström, Stockholm. *Insekticid*. Ein Extrakt aus Pyrethrum, Derris oder Quassia oder deren Gemisch in Cymol (Methylisopropylbenzol) (I) (je 1—60 Teile) wird zusammen mit chlorierten oder sulfurierten äth. Ölen (II) (2—60), wie Citronell-, Eukalyptus- oder Cedernöl, die z. B. mit Königswasser, Cl-W., Cl_2 , H_2SO_4 , SCL_2 , Sulfiden oder Polysulfiden zweckmäßig bei höherer Temp. behandelt worden sind, mit Hilfe von Emulgiermitteln, wie Seife (III), Harzseife oder Triäthanolamin (200—400), in W. (2000—200 000) emulgiert. Als Stammlsg. ist z. B. verwendbar: 15 Teile I mit 6 II u. 79 III gemischt. An Stelle von I kann reines Cymol verwendet werden, das dann als Träger für II dient. (E. PP. 434 660 vom 19/3. 1934 u. 434 661 vom 6/3. 1934, beide aug. 3/10. 1935.) GRÄGER.

James W. Van Meter und **G. Edward Fetters**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Herstellung eines insekticiden und fungiciden Mittels*. In einer zweckmäßig aus mit Na_2SiO_4 imprägniertem Papier oder Pappe hergestellten Hülse werden S u. gepulvertes Sb übereinander geschichtet u. durch eine darüber gelagerte entzündete Thermitschicht (Al- u. Fe_2O_3 -Mischung) zur Rk. gebracht, während die Hülse in eine absorptions-

fähige Fl., wie W. oder Öl, z. B. Leuchtöl, eingetaucht ist. Die verwendbare Fl. kann noch andere wirksame Mittel, wie Nicotin, Nicotinsulfat, Öle, Anilin oder deren Deriv., zugemischt enthalten. An Stelle von Sb kann auch Zn, As, Pb oder ein anderes Metall zur Rk. verwendet werden. (A. P. 2 025 365 vom 27/7. 1934, ausg. 24/12. 1935.) GRÄGER.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Theron P. Remy**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Insekticid und Fungicid* in Form feinst verteilbarer Fl. Die fl. Teile der bei der Dest., Zersetzungsdest. oder Reinigung von Petroleum oder Erdölprodd. erhaltenen S-Verbb., wie Mercaptane, Thiophenole, Thiokresole, Alkylsulfide, Thioäther, Disulfide, Thiophene, Sulfone, Sulfoxyde u. Sulfonsäuren, werden zweckmäßig bis zu 5% in polaren organ. Lösungsm., wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Amine oder organ. Säuren, besonders in Naphthensäuren oder in phenolhaltigen Leuchtöldestillaten gel. Die Lsgg. werden vernebelt. (A. P. 2 045 925 vom 15/10. 1932, ausg. 30/6. 1936.) GRÄGER.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Theron Palmer Remy**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Insekticid und Fungicid*, bestehend aus einer Lsg. der öllöslichen Extraktstoffe des Wollkrauts (Königskerze) (0,1—1,0%) in einem Petroleum-KW-stofföl (99,0—99,9%), die unmittelbar, z. B. gegen Fliegen, verspritzt werden kann. Das Mittel kann auch in Form von wss. Emulsionen (mit 0,02—0,5% Extrakt) unter Zusatz eines Emulgiermittels, wie Na-Naphthenat, oder in Pulverform, z. B. mit Bentonit oder Fullererde, verwendet werden. (A. P. 2 046 181 vom 19/11. 1932, ausg. 30/6. 1936.) GRÄGER.

Trinidad Leaseholds, Ltd., London, übert. von: **Arthur George Vale Berry**, Pointe-à-Pierre, Trinidad, British Westindien, *Insekticid und Fungicid*. Zu seiner Herst. säuert man die alkal. Waschlaugen, die bei der Raffination der für Verbrennungsmaschinen geeigneten Öle anfallen, an, trennt die saure Körper enthaltende, ölige Schicht von der wss., behandelt das Öl — wenn notwendig — mit schwachen Alkalien, um die Naphthensäuren in die entsprechenden Salze umzusetzen, fügt Emulgiermittel, z. B. eine saure organ. Fl., bestehend aus Phenolen, Mercaptanen u. Naphthenaten zu u. l. dann S darin auf. (Vgl. auch E. P. 428542; C. 1935. II. 2271.) (Can. P. 355 523 vom 15/12. 1934, ausg. 21/1. 1936.) GRÄGER.

Velsicol Corp., übert. von: **Julius Hyman**, Chicago, Ill., V. St. A., *Germicid, Fungicid und Insekticid*. Ungereinigtes Gasolin aus der Crackdest. liefert bei Behandlung mit Fullererde, akt. Ton, gewissen Säuren, wie H_2SO_4 , oder einfach durch Hitze u. Druck, mit oder ohne akt. Katalysatoren, schwersd. u. nichtflüchtige Polymere mit hoher JZ., die unter O-Absorbierung aus der Luft petroleumunl. Filme bilden. Diese Polymere werden nach Zusatz von etwa 1/2% Siccativen, wie Cu-, Pb- oder Mn-Linoleat, mit Preßluft etwa 6 Stdn. bei 80° behandelt. Der gebildete Nd. wird nach dem Abkühlen durch Zentrifugieren oder Filtrieren gewonnen u. ist reich an Peroxyden. Das Prod. ist in Seifenemulsion anwendbar. (A. P. 2 020 648 vom 14/3. 1933, ausg. 12/11. 1935.) GRÄGER.

Hercules Glue Co., übert. von: **John F. Littooy**, San Francisco, und **Frank Floyd Lindstaedt**, Oakland, Cal., V. St. A., *Emulgier- und Netzmittel für Insekticide oder Fungicide*, bestehend aus einem Gemisch von $Ca(OH)_2$ (80%) u. Proteinen (20%), wie Casein, das in trockener Form, z. B. einem in W. zu suspendierenden $Pb_3(AsO_4)_2$ -Pulver, bis zu 20% zugesetzt wird. Eine geeignete Mischung besteht beispielsweise aus 80% $Ca(OH)_2$, 5% Sojabohnenmehl u. 15% gepulvertem Magermilchtrockenprod., die mit 1/2—1 Pfund zu 2—7 Pfund wirksamen Mittels zugemischt wird, um in 100 Gallonen W. emulgiert zu werden. (A. P. 2 018 681 vom 26/8. 1930, ausg. 29/10. 1935.) GRÄGER.

Carlo Bertone, Disinfezione delle piante da frutto. Malattie ed insetti più comuni e dannosi. 2a ed. Vercelli: E. Lignetti 1936. (26 S.) 8°.

E. Chancrin, Le problème de la fertilité des sols. Evolution dans l'emploi des engrais. Le soufre. Paris: Hachette 1936. (48 S.) 8°. 8 fr.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

R. Perrault, *Elektromagnetische Anreicherung von Mineralien*. Die magnet. Behandlung von Fe-Mineralien nach vorgehender magnetisierender Röstung, von As enthaltenden Cu- u. Ni-Mineralien, von Edelmetalle enthaltenden Mineralien u. von Ti-Sand wird geschildert. Außerdem wird die Tieftemp.-Red. von Metalloxyden mit

magnet. Abscheidung des entstandenen Metalles beschrieben. (*Génie civil* 109 (56). 356—58. 24/10. 1936.) DREWS.

Auguste Le Thomas, *Das Schmelzen und der elektrische Ofen*. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten des elektr. Ofens zum Schmelzen von Metallen u. Legierungen u. die Eigg. der auf diesem Wege hergestellten Gießereierzeugnisse werden beschrieben. (*Rev. Métallurgie* 33. 14—23. 1936.) BARNICK.

Ralph H. Sweetser, *Anthrazit als Brennstoff für den Hochofen*. Vorteil der Anthrazitverbrennung im Hochofen gegenüber der Verwendung von Koks. Auf Grund einer Kritik des vorhandenen Schrifttums kommt der Vf. zu dem Schluß, daß nur mangelnde Forschung die Ursache für die bisherige sehr geringe Verwendung von Anthrazit für den Hochofenbetrieb bilde. (*Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr.* 116. 53—60. 1935.) HOCHSTEIN.

Francis M. Rich, *Beobachtungen und Theorie über den Hochofenbetrieb mit schwachem Winddruck*. Die Hauptbedingungen für einen erfolgreichen u. störungsfreien Hochofenbetrieb mit schwachem Winddruck. Ermittlung von Ansätzen im Schacht des Hochofens u. deren Beseitigung. Gasströmungsverhältnisse insbesondere im Oberofen in Abhängigkeit von der Art der Begichtung. (*Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr.* 116. 26—48. 1935.) HOCHSTEIN.

M. F. Bongarçon, *Hochofengang mit verringerter Schlackenmenge*. Einfluß der Schlackenmenge auf einen gleichmäßigen Gang des Ofens hinsichtlich Durchsatzgeschwindigkeit, Qualität des erzeugten Roheisens u. Schwankungen im Si- u. C-Geh. Verteilung des S auf Roheisen u. Schlacke. Durch falsche Möllierung verursachte Ofenstörungen. Beispiele für Schmelzgang mit geringer Schlackenmenge. (*Rev. Ind. minérale* 1936. 996—1004. 15/9.) HABBEL.

Hanns Wentrup, *Die Entschwefelung des Roheisens und die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Eisenentschwefelung*. (*Iron Steel Inst. Carnegi Scholarship Mem.* 24. 103—66. 1935. — C. 1936. II. 2604.) HOCHSTEIN.

G. Hénon, *Das Schmelzen von hochwertigem Gußeisen im Kleinkupolofen ergibt technische und wirtschaftliche Vorteile*. Wirtschaftliche Vorteile der Kleinkupolöfen zum Schmelzen von hochwertigem Gußeisen infolge ihrer Verwendungsmöglichkeit als billige Vers.-Öfen mit geringer Leistung u. geringem Zeitaufwand. Techn. Vorteile des Ofens infolge der Erzeugung von Gußeisen mit hinsichtlich der C-, Mn-, Si- u. S-Geh. genauer Zus. Auswahl, allgemeine Ausführung, Größe u. Gestaltung. Anzahl der Düsen, Windversorgung, Mantel, feuerfeste Auskleidung u. Betriebsweise. Herst. eines hochwertigen Gußeisens mit 2,92% C, 2,25% Si, 1,46% Mn, 0,02% S, 0,062% P, 12,2% Ni, 6,14% Cu u. 1,9% Cr im Kleinkupolofen. (*Bull. Ass. techn. Fonderie* 10. 177—83. Mai 1936.) HOCHSTEIN.

Joseph Laisus, *Über die Einsatzhärtung von Gußeisen mittels Beryllium*. Es wird über die Einsatzhärtung eines Gußeisens mit 3,53% Gesamt-C, 3,08% Graphit, 2,47% Si mittels Beryllium berichtet, wobei der Einfluß der Einsatztemp. zwischen 800 u. 1150° u. der Einsatzdauer zwischen 2½ u. 10 Stdn. untersucht wurde. Ferner wurde die Härte u. die Korrosionsbeständigkeit der einatzgehärteten Schicht ermittelt. Der Diffusionsvorgang verläuft beim Gußeisen in ähnlicher Weise wie bei der Einsatzhärtung von Eisen u. Stahl mittels Beryllium. Dabei bildet sich eine untereutekt. Zone aus einer festen Lsg. mit einem Eutektikum, eine eutekt. Zone u. eine übereutekt. Zone mit einem ternären Bestandteil entsprechend der Formel Fe_nBe_mC_p. Die erzielte Oberflächenhärte ist sehr groß u. erreicht eine Vickershärte von 1561. Die Korrosionsvers. ergeben ähnliche Resultate wie bei Eisen u. Stahl. Die Restbldg. ist in Ggw. von gewöhnlichem W. oder Salzwasser gering, jedoch ist der Widerstand gegenüber den chem. Reagenzien, die das nicht einatzgehärtete Gußeisen angreifen, nicht geringer geworden. (*Foundry Trade J.* 55. 222. 17/9. 1936.) EDENS.

A. I. Jelnikow und W. P. Tarassowa, *Messung von Restspannungen im Eisen-guß*. Durchführung u. Berechnung der Best. von Restspannungen in metall. Gegenständen nach der akust. Methode von DAVIDENKOW u. SCHÄFER. Anwendungsmöglichkeit dieser Methode zur Ermittlung der Verteilung von Spannungen im Gußeisen u. zur Errechnung kleiner Verformungen. (*Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija]* 4. 669—74. Juni 1935. *Physikal. Inst. MGU.*) HOCHSTEIN.

J. Erler, *Untersuchung über Gußspannungen bei der Herstellung von Eisenwalzen*. Unterss. über die Ausbldg. u. Größe von Gußspannungen in erstarrten Walzen aus Gußeisen mit 3,5—3,54% C, 0,52% Si, 0,25% Mn, 0,03% S u. 0,39—0,42% P. Einfluß

der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Spannungsbldg. Schaubildliche Darst. der Spannungsverteilung. (Foundry Trade J. 55. 252—54. 1/10. 1936.) HOCHSTEIN.

Ernst Kurt Offermann, Herbert Buchholz und **Ernst Hermann Schulz**, *Herstellung und Eigenschaften von Stahl aus Carbonyleisen*. Feststellen der günstigsten Bedingungen zur Herst. von Reineisen u. von unlegierten Stählen durch Sinterung von Carbonyleisenpulvern mit unterschiedlichem C- u. O₂-Geh. Das erzeugte Carbonylreineisen enthielt bis zu 0,03% C, bis zu 0,02% O₂ u. bis zu 0,022% N₂, war aber fast frei von P u. S. Die Carbonylstähle, die zum Teil unter Zusatz von reinem Gasruß hergestellt wurden, zeigten konzentrierte angordnete Zonen von wechselnden Gehh. an gebundenem u. freiem C u. von wechselnder Gefügebeschaffenheit. Maßnahmen zur Vermeidung dieser Zonenbldg. Ein Vergleich mit techn. erschmolzenen Stählen ergab für die reinen, gesinterten Carbonylstähle geringere Festigkeitseigg. nach Normalglühen u. Vergüten sowie eine geringere Härbarkeit. Infolge ihrer Reinheit wiesen die Carbonylstähle ein starkes Ballungsvermögen für den Perlit, sowie ein großes Kornwachstumsvermögen auf. Sie hatten eine bessere Schweißbarkeit als die techn. Stähle. Keine bemerkenswerten Unterschiede zeigten sich hinsichtlich Biege-wechselfestigkeit, elektr. Leitfähigkeit u. magnet. Eigg. (Stahl u. Eisen 56. 1132—38. 17/9. 1936; Mitt. Kohle-Eisen-Forsch. G. m. b. H. 1. 85—119. Juni 1936. Dortmund, Forschungsinstit. d. Kohle- u. Eisenforschung, G. m. b. H.) HABEL.

Einar Öhman, *Schwedischer Elektrofenstahl*. Zunahme der Elektrofenstahlherst. in Schweden, begünstigt durch die dortigen reichen W.-Kräfte. Die Elektrofenstahlherst. zeigt eine Zunahme von 2000 t im Jahre 1915 auf 185000 t im Jahre 1935, so daß zur Zeit ca. 20% der gesamten Stahlerzeugung im Elektrofen hergestellt werden. Die Einführung des Hochfrequenzschmelzofens ging auch in Schweden schneller vor sich als in einem anderen Lande. Er wird für die hochlegierten Stähle verwendet, die früher in Tiegeln erschmolzen wurden, sowie auch für die Herst. des 18/80%ig. Cr-Ni-Stahls oder ähnlicher hochlegierter, nichtrostender Stähle. Unterss. werden zur Zeit durchgeführt mit einem Tiegelofen, der von zweierlei Spulen umgeben ist, u. zwar von einer Hochfrequenzspule zum Erhitzen des Einsatzes u. einer Niederfrequenzspule (ca. 50 Perioden) zur Erzielung einer kräftigen Badbewegung. Durch diese Badbewegung gelangt die Schlacke emulsionsartig in den Stahl u. erzielt eine sehr schnelle Frischwrkg. (Metal Progr. 30. Nr. 3. 72—73. Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

S. F. Jurjew, *Vorrichtung zur Untersuchung und Überwachung des Nitrierungsverfahrens*. Beschreibung einer Unters.-Vorr. zur gleichzeitigen Best. mehrerer die Nitrierung von Stahl beeinflussenden Faktoren. Best. des Einflusses der Abkühlungsbedingungen auf die Kennzeichen einer nitrierten Schicht. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 571—74. Mai 1935. Technolog. Abt. NATI.) HOCHSTEIN.

A. N. Otis, *Elektrische Öfen für die Wärmebehandlung von Stahl in Walzwerken*. Bauart, Vorzüge u. Verwendungszweck verschiedener Ofenausführungen, besonders zum Glühen von Drahtingen. (Iron Age 138. Nr. 12. 51—55. 17/9. 1936.) HABEL.

J. S. Ginzburg, *Die Zerstörung der Transkristallisation von Gußstücken durch Warmbehandlung*. Vf. zeigt in einigen Verss., daß bei Stählen vom Ledeburittyp u. bei austenit. Stählen von der Art des „Invar“ die Beseitigung des Fehlgefüges durch Warmbehandlung bei 850, 950, 1100 u. 1200° nicht gelingt. Vermutlich wären hierzu übermäßig lange Behandlungszeiten erforderlich. Dagegen ist bei perlit. Stählen eine Beseitigung der Fehlstellen durch Glühen bei 850 oder 1000° oder Abschrecken von diesen Temp. (in Spindelöl) möglich; bei diesen Temp. beträgt die Erhitzungsdauer bis zur Glühtemp. 3 Stdn., die Glühdauer 1 Stde. Bei Cr-Si-Stahl gelingt vollständige Entfernung der Fehlstellen durch 6-stdg. Glühen auf 1100°. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgija] 8. Nr. 6. 41—48. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

Arno Ristow, Karl Daevs und **Ernst Hermann Schulz**, *Über die Wirkung des Phosphors auf die Eigenschaften von basischem unlegiertem Stahl*. Beim bas. Roheisen-Schrottverf. u. im Thomasverf. führt das Hinarbeiten auf einen niedrigen P-Geh. des Fertigstahles zu einer Erhöhung des O₂-Geh. in Schlacke u. Stahl, einer Vergrößerung der Schlackenmenge u. einer Verschlechterung der Mn-Wirtschaft. Bei höherem P-Geh. ist bei der Desoxydation u. beim Gießen dafür zu sorgen, daß zu große Seigerungen vermieden werden. Gute Wrkg. einer Flaschenhalskokille. Einfluß des P bei unlegierten Bau- u. Schienenstählen auf Zugfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung, Biege-wechselfestigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Kaltliegefähigkeit, Verschleißwiderstand, Rostbeständigkeit, Tiefziehfähigkeit, Kalt- u. Warmbildsamkeit, Feuerschweißbarkeit u. Zerspanbarkeit. Die mechan. Eigg. werden durch mittlere P-Gehh. im allgemeinen

nicht ungünstig beeinflusst; die technolog. u. Gebrauchseigg. werden durch höhere P-Gehh. zum Teil verbessert (besonders Verschleißbeständigkeit, Schweißbarkeit, Zerspanbarkeit u. Korrosionswiderstand). Folgen durch zu niedrige Begrenzung des zulässigen P-Geh. beim Stahl: nichtmetall. Einschlüsse in schweren Schmiedestücken, Kleben bei Feinblechen, Ausfall bei der Feuerschweißung u. Rückgang der Verschleißfestigkeit bei Schienen. (Stahl u. Eisen 56. 889—99. 921—27. Aug. 1936. Mitt. Kohle-Eisen-Forschg. G. m. b. H. 1. 49—84. Düsseldorf, Dortmund.) HABEL.

J. R. Vilella und **E. C. Bain**, *Entwicklung der Austenitkorngröße bei Stahl*. Best. der Austenitkorngröße durch Ätzung der n. geglühten Stahlproben mit 4%ig. alkoh. Pikrinsäure, durch Ätzung nach Abschreckung der Proben mit einem Ätzmittel, das aus 1 g Pikrinsäure, 5 cm konz. HCl u. 95 cm Alkohol besteht, sowie durch Unters. des Härtebruches. Vergleich der so ermittelten Korngröße mit der MCQUAID-EHN-Probe sowie mit der Härtebruchkorngröße nach SHEPHERD u. ARPI. (Metal Progr. 30. Nr. 3. 39—45. Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

A. Komar und **J. Terminassow**, *Röntgenographische Untersuchung von Transformatorstahl*. Röntgenograph. Unters. von Transformatorneisen, welches infolge ungenügender Betriebsglühung noch Spannungen besaß. Auf Grund der LAUE-Röntgenogramme schließen die Vff., daß die Spannungen sich entweder infolge nicht vollendeter Rekristallisation oder einer Deformation während der Abkühlung gebildet haben. Diese Spannungen erhöhen die magnet. Verluste. Die röntgenograph. Unters. wird für ein sicheres Mittel zur Beurteilung der Güte der Warmbehandlung gehalten. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 6. 254—56. 1936. Leningrad, Ur. F. T. I.) HOCHSTEIN.

A. Reggiori, *Über die obere und untere Streckgrenze der Stähle*. Im Anschluß an die Arbeit von WELTER (C. 1936. I. 2435. II. 855. 2214) beschreibt Vf. einige Zugverss. an Stäben von Weichstahl, die deutlich das Vorhandensein einer oberen u. unteren Streckgrenze erkennen lassen, in Übereinstimmung mit den Unterss. von KÖRBER u. POMP (C. 1935. I. 2241.) Die Beobachtungen von WELTER lassen sich damit erklären, daß, sobald die obere Streckgrenze erreicht ist, der Probestab auf eine neue Erhöhung der Belastung schwächer reagiert, da der metastabile Zustand, auf den die obere Streckgrenze zurückzuführen ist, überwunden ist. Die untere Streckgrenze ist erheblich weniger als die obere von den Vers.-Bedingungen abhängig. Der von WELTER empfohlene Übergang zu weniger empfindlichen Maschinen erscheint Vf. nicht berechtigt. (Metallurgia ital. 28. 316—19. Juli 1936. Mailand-Sesto S. Giovanni.) R. K. MÜ.

N. Dawidenkow, *Über die Verdrehungskersschlagprüfung*. Spröder Bruch tritt auf, wenn die Bruchspannung eher erreicht wird als die Streckgrenze, wobei der Bruch kaum mit einer Energieabsorption verbunden ist; der zähe Bruch dagegen tritt ein, wenn die Streckgrenze zuerst erreicht wird u. eine Verfestigung vor dem endgültigen Bruch stattfinden kann, wobei dann eine erhebliche Energieabsorption eintritt. Die Ergebnisse von Unterss. von LUERSSEN u. GREENE (vgl. C. 1934. II. 3035) über den Einfluß der Anlaßtemp. auf die Verdrehungskersschlagzähigkeit werden im Hinblick auf diese Anschauungen gedeutet. Dabei zeigt sich, daß das bei einer Anlaßtemp. von 180° auftretende Maximum nicht auf die Kersschlagwrkg., sondern auf die Verdrehung zurückzuführen ist. Schließlich wird gefolgert, daß für die Prüfung von Werkzeugstählen, die nicht einer Verdrehungsbeanspruchung beim Gebrauch ausgesetzt worden, der Biegevers. am geeignetsten ist. (Techn. Physics USSR. 3. 577—80. 1936. Leningrad, Phys.-Techn. Inst.) EDENS.

Ernest E. Thum, *Prüfung von Stahlblechen auf Härte, Verformbarkeit und Korngröße*. Unters. der Güte von Tiefziehblechen durch die Härteprüfung nach ROCKWELL, durch die Tiefziehprüfung nach ERICHSEN, OLSEN oder SACHS u. den Zerreißvers. Einfluß der Korngröße auf die Tiefziehfähigkeit. (Metal Progr. 30. Nr. 3. 46—48 u. 92. Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

W. N. Treuer, *Untersuchung des Einflusses der Werkstoffhärte von Kugellageringen auf ihre Dauerhaftigkeit*. Härteunterss. der Laufringe von Kugellagern verschiedener Stahlzus. zwecks Ermittlung ihrer Dauerhaftigkeit in Abhängigkeit von ihrer Härte. Der Vf. kommt zu dem Schluß, daß als geringster Härtegrad der Laufringe 61 ROCKWELL-Einheiten verlangt werden müssen. Bei einer Verringerung dieser untersten Härtegrenze um nur 1 ROCKWELL-Einheit wird die Dauerhaftigkeit des Ringes gegenüber der n. Dauerhaftigkeit um 50% vermindert. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 16. Nr. 7. 8—16. Mai 1936.) HOCHSTEIN.

B. D. Enlund, Hans Kjerrman und Fr. von Homeyer, *Tiefbeizung als praktische Untersuchungs- und Kontrollmethode für Eisen und Stahl*. Zusammenfassender Bericht: Unterss. über die Auflösungs geschwindigkeit in Säuren (Einfluß der chem. Zus., der Korngröße, der Kaltbearbeitung u. der Oberflächenbeschaffenheit), Tiefmakroätzung zur Hervorrufung von Primärstrukturen. Materialprüfungsverss. mittels Tiefbeizung, Unterss. über Oberflächenbeschaffenheit, Oberflächenfehler usw. (Unterss. an Gesteinbohrstählen, Einw. der Kaltbearbeitung, Strukturunterss., Einfluß der Beizdauer.) (Jernkontorets Ann. 120. 259—93. 1936.) R. K. MÜLLER.

Elmer W. Pehrson, Zink. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 157—79.) PANGRITZ.

F. G. Breyer, *Mechanische Zinkoxydöfen*. Die Entw. des Wetherillofens zum Singmasterofen, bei dem die Roste auf Wagen, die durch den Ofen geführt werden, angebracht sind, wird beschrieben. Ein einwandfreier Betrieb ließ sich erst mit briktierter Charge durchführen. Auf die Brikettierung u. ihre Kosten wird ausführlich eingegangen. (Min. Mag. 54. 201—06. 1936.) GEISZLER.

Charles White Merrill, Zinn. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 457—74.) PANGRITZ.

Elmer W. Pehrson und H. M. Meyer, Blei. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 137 bis 156.) PANGRITZ.

Richard Schmidt, *Herstellung und Verwendung von Bleilagermetallen*. Nach einleitender Besprechung der Eigg. der handelsüblichen Pb-Lagermetalle u. der Härtung des Pb mittels Zusatz von Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetall wird die Herst. des 98% Pb, 1,5% Mg u. 0,2% Ca enthaltenden „Union-Lagermetalls“ ausführlich geschildert. Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten werden angegeben. (Stahl u. Eisen 56. 228—31. 20/2. 1936.) BARNICK.

J. W. Furness und H. M. Meyer, Kupfer. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3895.) Wirtschaftsbericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 107 bis 135.) PANGRITZ.

M. Kronenberg, *Wissenschaft und Praxis der Messingbearbeitung*. Beispiele der Anwendung von Ergebnissen wissenschaftlicher Unterss. in der Praxis der Messingbearbeitung werden angegeben. (Metal Ind., London 48. 179—83. 7/2. 1936.) BARN.

Guglielmo Somigli, *Die umgekehrte Blochseigerung und das „Schwitzen“ der Bronze*. Die untersuchten Erscheinungen lassen sich theoret. auf verschiedene Ursachen zurückführen. Kontraktionswrkgg. als Begleiterscheinungen während der Erstarrung der Legierung, der LUDWIG-SORET-Effekt u. die Wrkgg. absorbierter Gase werden untersucht. Der LUDWIG-SORET-Effekt bleibt prakt. wirkungslos u. die Kontraktion besitzt nur einen indirekten Einfluß auf die untersuchten Erscheinungen. (Ind. meccan. 18. 347—55. 424—34. Juli 1936.) BARNICK.

R. B. Miller, Nickel. (Vgl. hierzu JULIHN u. UMHAU, C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 519 bis 524.) PANGRITZ.

George Bryce, *Die Verdampfung von Nickel im Vakuum*. Es wurde die Verdampfung des Ni bei einem Druck von 10^{-6} mm Hg u. Temp. zwischen 1318—1602° absol. gemessen. Während der Verss. wurde der Widerstand konstant gehalten. Die Best. der Menge des verdampften Ni geschah dadurch, daß das verdampfte Ni mit h. verd. HNO₃ aus dem Vers.-Gefäß herausgel. wurde, fast zur Trockne eingedampft, mit Ammoniak neutralisiert u. colorimetr. nach JONES gemessen wurde. Genauigkeit der Methode 1×10^{-5} g Ni in 100 ccm W. Bezeichnet man mit c den Kondensationskoeff. des Ni bei der absol. Temp. T u. mit p den Dampfdruck des Ni in mm Hg, so ergibt sich die Gleichung $\log(cp) = 9,148 - 2,00 \times 10^4/T$. (J. chem. Soc. London 1936. 1517—18. Okt. Cambridge, Department of Colloid Science.) GOTTFRIED.

Robert H. Ridgway, Mangan und Manganerze. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 425 bis 441.) PANGRITZ.

H. M. Meyer, Quecksilber. (Vgl. hierzu FURNESS u. MEYER, C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935 unter besonderer Berücksichtigung der amerikanischen Verhältnisse. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 413—24.) PANGRITZ.

J. W. Furness, Molybdän. (Vgl. hierzu HESS, C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935, (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 443—46.) PANGRITZ.

Robert H. Ridgway und J. B. Umhau, Wolfram. (Vgl. hierzu HESS, C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 447—55.) PANGRITZ.

B. I. Rosow und G. A. Mjassnikowa, Die Anreicherung von Molybdän- und Molybdän-Wolframserzen. Vff. untersuchen die mehrstufige Flotation von Erzen, die Molybdänglanz u. Pyrit, gegebenenfalls auch noch Wolframit u. Kupferkies enthalten. Für die Flotation des Molybdänglanz-Pyritgemisches wird zweckmäßig ein Zusatz von 0,10—0,15 kg/t an Kiefernöl u. 0,25—0,30 kg/t Kerosin verwendet, bei der Folgestufe 0,15—0,20 kg/t Wasserglas u. (als Drücker) 0,1—0,2 kg/t NaCN. Im Falle der Mo-W-Erze wird nach Abtrennung des W ebenso verfahren. Das Mo-Konzentrat enthält ca. 90%, das W-Konzentrat ca. 70%. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] 5. Nr. 4. 14—23. Juli/Aug. 1936.) R. K. MÜLLER.

W. S. Koslow, Das Wolframit, seine Verarmung und deren Einfluß auf den Betrieb von Anreicherungswerken. Es wird gezeigt, daß mit zunehmender Verarmung eines Wolframitvork. das WO₃-Ausbringen in % des WO₃-Geh. im Erz sinkt. Zweckmäßig sollte schon vor dem Versand zur Verarbeitungsstelle eine vorläufige Aufbereitung zur Entfernung eines Teiles der Berge erfolgen, bei den bisherigen Vers. war aber der Erfolg gering. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] 5. Nr. 4. 27—29. Juli/Aug. 1936.) R. K. MÜLLER.

W. S. Koslow, Die Wolfram- und Wolframitprüfung armer Produkte in Wolframitanreicherungsfabriken. Als Prüfverf. für Erze bzw. Konzentrate mit geringem WO₃-Geh. untersuchen Vff. das Waschverf., die Magnetscheidung, die mineralog. Analyse u. das colorimetr. Verf. mit KSCN u. SnCl₂; letzteres Verf. wird als genau u. einfach ausführbar empfohlen. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] 5. Nr. 4. 24—27. Juli/Aug. 1936.) R. K. MÜLLER.

R. B. Miller und C. T. Herring, Bauxit und Aluminium. (Vgl. hierzu JULIHN, C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 395—412.) PANGRITZ.

Francis C. Frary, Neuere Fortschritte in der Aluminiumindustrie. Die Arbeit enthält allgemeine Hinweise auf die Entw. der Verarbeitungstechnik der Al-Legierungen, die heutzutage auch die Verarbeitung von schon früher bekannten Legierungen ermöglicht, die wegen ihrer besonderen Eig. Fabrikationsschwierigkeiten machten. (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 16. 11 Seiten. 1936.) GEISZLER.

B. Graschtschenko, W. Darowski und A. Chandshjan, Nichtmetallische Beimengungen im technischen Aluminium. Nach der systemat. Übersicht der Literatur über die Frage der Oxydbeimischungen im metall. Al werden eigene Unters.-Ergebnisse über das Auftreten von Al-Oxydeinschlüssen u. deren Einw. auf die Struktur, Bearbeitung, mechan. Eig. u. elektr. Leitfähigkeit des techn. Al mitgeteilt. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 4. 26—40. 1936.) V. FÜNER.

M. N. Rosow, Aluminiumlegierungen in der Küchengeschirrinindustrie. Vff. untersucht das gewöhnliche Al, Al mit 1,58% Cu, Al mit 1,37% Mn, Al mit 1,42% Mn u. 0,20% Mg u. Alklad in bezug auf Korrosionsbeständigkeit gegen 3%ig. NaCl-Lsg. auf dem GARDNER-Rad u. gegen 1%ig. Oxalsäurelsg. bei 60—65° u. findet, daß die besten Resultate die Legierungen mit 1,42% Mn u. 0,20% Mg ergab, die zur Zeit auch schon in die Produktion übernommen ist; die gleichzeitig geprüften Silumine stehen in der Beständigkeit den Mg-Legierungen beträchtlich nach; Alklad u. Al-Cu-Legierungen sind für diesen Zweck vollständig ungeeignet. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 4. 43. 1936.) V. FÜNER.

Paul M. Tyler und A. P. van Sichen, Beryllium, Wismut, Cadmium, Kobalt, Selen, Tantal und Niob (Columbium), Tellur, Titan und Zirkonium. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3895.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 525—41.) PANGRITZ.

J. P. Dunlop, Aus Abfällen gewonnene Metalle. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 4067.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 345 bis 363.) PANGRITZ.

P. M. Tyler, Entwicklung der selteneren Metalle. Zunehmende Produktion und Verwendung. Herst. u. Verwendung von Sb, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Mo, Re, Se, Ta, Te, Ti, W u. V werden geschildert. (Metal Ind., London 48. 184—86. 1936.) BARN.

Chas. W. Henderson, Gold, Silber, Kupfer und Blei in Alaska. Bzgl. dieses u. der nachst. Ref. vgl. C. 1936. I. 4067—68. Neue, das Jahr 1935 einschließende Wirt-

schaftsberichte der USA. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 193—98.) PANGRITZ.

C. N. Gerry, T. H. Miller und Paul Luff, *Gold, Silber, Kupfer, Blei und Zink in Arizona, Idaho, Montana, Utah und Washington*. (Vgl. vorst. Ref.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 199—218.) PANGRITZ.

Charles White Merrill und H. M. Gaylord, *Gold, Silber, Kupfer, Blei und Zink in Californien, Nevada und Oregon*. (Vgl. HORTON u. GAYLORD, C. 1936. I. 4067 u. die vorst. Ref.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 219 bis 241. 297—310. 323—29.) PANGRITZ.

Chas. W. Henderson und A. J. Martin, *Gold, Silber, Kupfer, Blei und Zink in Colorado, New Mexiko und Texas*. (Vgl. die vorst. Ref.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 243—79. 311—21. 337—39.) PANGRITZ.

J. P. Dunlop und H. M. Meyer, *Gold, Silber, Blei und Zink in den Ost- und Zentralstaaten*. (Vgl. die vorst. Ref.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 281—96.) PANGRITZ.

Chas. W. Henderson und A. J. Martin, *Gold, Silber, Kupfer und Blei in South Dakota und Wyoming*. (Vgl. die vorst. Ref.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 331—36. 341—44.) PANGRITZ.

Chas. W. Henderson und J. P. Dunlop, *Gold und Silber*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 4068.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 91—105.) PANGRITZ.

H. W. Davis, *Platin und verwandte Metalle*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 4068.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 509 bis 518.) PANGRITZ.

A. M. Borsdyka, *Das Heizelement bei der mechanischen Untersuchung von Metallen bei hohen Temperaturen*. Vorzüge u. Nachteile der verschiedenen Heizmittel bei der Erwärmung von Zerreißproben zur Best. der Zerreißfestigkeit. Es werden besprochen: die Erwärmung der Proben mittels Gasbrenner, im elektr. Widerstandsofen unter Angabe der Bedeutung einer Unterteilung des Heizwiderstandes in mehrere Heizgruppen, in mit Schutzgas gefüllten, von außen beheizten Kammern, in Salzbadöfen (Einfluß verschiedener Salze auf die Probe) sowie mittels Elektrowärme durch unmittelbaren Stromdurchgang. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 556—63. Mai 1935.) HOCHSTEIN.

N. N. Dawidenkow, *Über Restspannungen*. Allgemeine Einteilung von in metall. Gegenständen auftretenden Spannungen u. zwar in Spannungen 1. Art, die infolge einer Ungleichartigkeit von Kräften, Temp. u. Werkstoff im Innern der Gegenstände auftreten u. röntgenograph. durch eine Veränderung des Gitterparameters gekennzeichnet sind, in Spannungen 2. Art, die auftreten mit Änderungen der Krystallitenabmessungen u. röntgenograph. durch Auslöschung von Spektrallinien gekennzeichnet sind, u. in Spannungen 3. Art oder Elementarspannungen, die röntgenograph. durch eine Abschwächung der Intensität der Spektrallinien höherer Ordnung u. durch eine Verstärkung einer diffusen Zone gekennzeichnet sind. Einfluß der Spannungen 1. Art auf die mechan. Metalleig. u. zwar auf den Verzug, Aufplatzen infolge Korrosion, Erniedrigung der Elastizitätsgrenze. Reißbildg. infolge Sprödigkeit u. Erniedrigung der Ermüdungsgrenze. Best.-Methoden der Spannungen 1. Art. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 688—93. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

N. D. Tomaschew und J. B. Fridmann, *Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen*. Beschreibung der verschiedenen Verff. zur Best. der Wärmeleitfähigkeit von Metallen sowie der Vorr. mit Wiedergabe von zeichner. Abbildungen. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit auf Grund der gemessenen Werte. Besprechung der absol. Best.-Methoden nach CORSON, DONALDSON, MAUCHEN, TOMASCHEW u. FRIDMANN sowie von REISCH. Besprechung von Sonderbest.-Methoden nach WIEDEMANN u. FRANZ, nach den Vff. (Methode des Labors für Metallphysik Wiam) sowie nach DIESELHORST u. JÄGER. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 539—45. Mai 1935. Labor. für Metallphysik WIAM.) HOCHSTEIN.

Josef Fritsche, *Grundsätzliches zur Plastizitätstheorie*. Im Gegensatz zu den älteren Anschauungen über die Plastizitätsbedingungen, nach denen angenommen wird, daß nach Erreichen der Streckgrenze der plast. Abbau der Spannungsspitzen des elast. Feldes einsetzt, u. daß die plast. verformten Gebiete sich daher allmählich u. stetig ausbreiten, nimmt die neuere Plastizitätstheorie an, daß für das Eintreten des Fließvorganges nicht die beim einachsigen Zugvers. ermittelte Fließgrenze unmittelbar

maßgebend ist, sondern daß das Eintreten des Fließvorganges nur durch die gesamte Spannungsverteilung im Querschnitt bestimmt werden kann. Außerdem erfolgt das Fließen nicht im Sinne eines sich mit wachsender Belastung stetig ausbreitenden Fließgebietes, sondern es ist ein plötzlich einsetzender Vorgang, der gleichzeitig den ganzen Querschnitt oder wenigstens große Teile desselben erfäßt. Bei einer krit. Betrachtung ergibt sich, daß beide Theorien Idealisierungen der tatsächlichen Verhältnisse sind, u. daß es nicht ohne weiteres möglich erscheint, daß die tatsächlichen Erscheinungen zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen. (Stahlbau 9. 65—68. 1936. Beil. zu Bautechn. Prag, Deutsche Techn. Hochschule.)

EDENS.

M. S. Beletzki, *Durchleuchten von Drahtbarren mit Röntgenstrahlen*. Kurze Beschreibung der Möglichkeiten des Nachweises u. der Ausmessung von Lunkern durch Anwendung der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen unter Benutzung von Verstärkerschirmen wird gegeben. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 4. 40—42. 1936.)

v. FÜNER.

H. J. Noble, *Untersuchungen nach den Magnafluxmethoden an Luftfahrzeugmaschinen*. Es wird über Erfahrungen u. Verbesserungen berichtet, die nach 5-jähriger Anwendung der von DE FOREST entwickelten „Magnaflux“-Methode (vgl. C. 1929. I. 136. 1932. II. 1351) erzielt worden sind. Die bei Materialprüfungen nach dieser Methode benutzten magnet. Pulver u. die Magnetisierungsverf. werden kurz beschrieben; ferner wird eine Anzahl von prakt. Fehlernachweisen geschildert u. abgebildet. (Metals and Alloys 7. 167—70. Juli 1936. East Hartford [Conn.], United Aircraft Mfg. Corp., Pratt & Whitney Aircraft Division.)

SKALIKS.

H. Wilhelm, *Magnet-Pulververfahren mit Wechselstromerregung für die Werkstoffprüfung*. Es wird kurz auf die Vorteile der Durchflutung des Prüflings mit Wechselstrom von 50 Hz hingewiesen. Dieses Verf. hat besondere Bedeutung für die Prüfung der rißgefährdeten Oberflächen von gehärteten u. polierten Werkstücken. Abbildungen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 871. 11/7. 1936. Berlin.)

SKALIKS.

F. T. Morschanski, *Zur Frage der Härtebestimmung mittels eines dynamischen am Ende mit einer Kugel versehenen Geräts*. Vf. beschreibt die Eichung eines Gerätes, bei dem eine Kugel von 10 mm Durchmesser durch Federkraft (von Hand ausgelöst) auf die zu untersuchende Oberfläche (im Vers.: von zwei Stahlsorten) geschleudert wird. Aus der im Vergleich mit der Brinellpresse erhaltenen Eichkurve kann man den einer bestimmten Eindringtiefe (gemessen am Durchmesser) zugehörigen Härtewert entnehmen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 489. April 1936. Leningrad.)

R. K. MÜLLER.

P. B. Michailow-Michejew und **G. M. Denissow**, *Dauerkriechprüfung nach der isothermen Methode*. Vf. beschreiben einen zur Messung der isotherm. Fließbarkeit (Kriechgrenze) des Metalles konstruierten App. für Dauerverss. Der App. erlaubt die Temp. bis auf 0,5° u. eine Meßgenauigkeit der Deformation auf 1,8·10⁻⁶ mm/mm einzuhalten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 48—63. Jan. 1936.)

v. FÜNER.

A. Vogel, *Vorschläge für Kerbschlagproben*. Es wird ein Verf. zur Prüfung von Schweißnähten mit dem CHARPY-Kerbschlaghammer besprochen. Dabei wird einerseits die Kerbzähigkeit in mkg bestimmt, andererseits an der gebrochenen Probe das Eindringen der Schweiße in das Grundmetall nachgeprüft, u. schließlich die Güte der Schweißnaht hinsichtlich der Dichtheit u. Gleichmäßigkeit festgestellt. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 9. Suppl. 11—12. Sept. 1936. General Electric Co.)

EDENS.

G. Stade, *Metaphot und Schweißtechnik*. Vf. zeigt an Hand verschiedener Aufnahmen die gute Verwendbarkeit des Metaphot für die Unters. von Schweißstellen. (Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. 10. 41—45. Okt. 1936. Rathenow.)

FRANKE.

A. Matting und **H. Otte**, *Nachbehandelte Gasschmelzschweißung*. Es wurden Schweißverb. aus St. 37 verschiedener Blechdicke (10—30 mm) durch Gasschmelzschweißverf. u. durch Schweißung mit einer umhüllten Elektrode hergestellt u. in verschiedener Weise geprüft u. zwar wurde durch Grob- u. Klingefügeaufnahmen das Gefüge untersucht sowie der spezif. Einfluß der Schweißverf. festgestellt. Der Kaltbiegevers. erwies sich für den Vergleich hochwertiger Schweißungen als nicht genügend aufschlußreich, während durch den Abschreckbiegevers. Unterschiede in der Verformbarkeit von Schweißverb. deutlich aufgezeigt wurden. Die Forderung nach einer der Nennfestigkeit des Stahles entsprechenden Zugfestigkeit kann sowohl durch Gasschweißung als auch durch Lichtbogenschweißung leicht erfüllt werden. Bei Schweißnähten ist das durch Reckverss. ermittelte Streckgrenzenverhältnis etwas

größer als bei dem ungeschweißten Baustoff. Die Kerbschlagzähigkeit der geschweißten Naht läßt sich durch geeignete Wärme- u. mechan. Behandlung oder durch Legierungszusätze steigern. Bei der Schweißung in mehreren Lagen ergibt die umhüllte Elektrode die günstigsten Werte. Die gasgeschweißte Naht ist durch Alterung mehr gefährdet als die elektr. geschweißte, selbst bei Verwendung eines legierten Zusatzdrahtes. Die Wirtschaftlichkeitsberechnung zeigte die für die erhöhte Güte mehr aufzuwendenden Kosten im Vergleich zu gewöhnlichen Schweißverb. Die hochwertige Gasschmelzschweißung u. die Schweißung mit umhüllter Elektrode sind als annähernd gleichwertig zu bezeichnen. (Autogene Metallbearbeitg. 29. 289—95. 1/10. 1936. Hannover.) FRANKE.

E. E. Halls, *Verlust an Nichteisenmetallen durch Behandlung in Säuren*. Einfluß der Säuremischung, der Eintauchzeit u. -temp. auf den Metallverlust bei der Behandlung von Messing, Phosphorbronze u. einer Ni-Cu-Zn-Legierung in Säuren verschiedener Konz. Um unnötig hohe Metallverluste zu vermeiden, werden für die betreffenden Metalle geeignete Beizmittel angegeben. (Metallurgia 14. 91—93. Aug. 1936.) HOCHST.

J. Liger, *Die Passivität der Metalle. Ihre Anwendung in der Galvanostegie*. Grundsätze, verschiedene Arten der Passivität, Theorien. (Galvano [Paris] 1936. Nr. 53. 16—19. Sept.) KUTZELNIGG.

J. L. Schuler, *Die Nachbehandlung galvanischer Oberflächen*. Der Erhöhung der Haftfestigkeit von Anstrichen auf verzinkten Eisenblechen dienen folgende Maßnahmen: Bewitterung der Zn-Schicht (bestes, aber auch langsamstes Verf.), mechan. Aufrauhern, chem. Aufrauhern (möglichst zu vermeiden). Beim chem. Aufrauhern ist die Anwendung von Säuren überflüssig, eine neutrale Kupfersulfat- oder Antimonchloridlsg. ist genau so wirksam. Vor Aufbringen des Anstriches müssen alle Fremdmetalle von der Zn-Schicht entfernt werden, Rost wird durch Bürsten gel. Der Anstrich darf nie auf feuchte Flächen aufgebracht werden. (Decorator 35. Nr. 414. 50—52. Okt. 1936.) GOLDBACH.

A. v. Zeerleder, *Aluminiumüberzüge auf Eisen*. Die verschiedenen Möglichkeiten, Al zum Schutze des Fe heranzuziehen, werden nach technolog. Gesichtspunkten zusammenfassend besprochen. Die Zementierverf. (Calorisieren usw.) werden für hitzebeständige, die Walzplattierverf. für witterungsbeständige Oberflächen benutzt. Die Tauchverf. kommen für beliebige Verwendungszwecke in Betracht. Bei diesen ist es noch nicht möglich, Fehlstellen im Überzug mit Sicherheit zu vermeiden. Ein Literaturverzeichnis ist angeschlossen. (Korros. u. Metallschutz 12. 275—83. Okt. 1936. Neuhausen.) KUTZELNIGG.

J. A. Nikiforow und L. M. Gluchowskaja, *Kathodische Reduktion der Oxyde auf metallischem Eisen als Korrosionsbestimmungsverfahren*. Ausarbeitung eines kathod. Red.-Verf. der auf metall. Fe befindlichen Oxydschichten als quantitative Best.-Methode der Korrosion von Eisen u. niedrig legierten Stählen. Als Elektrolyt werden hauptsächlich konz. oder verd. Lsgg. (1- u. 1/2-n.) von $Al_2(SO_4)_3$ oder Mischungen desselben mit Na_2SO_4 verwendet. Weitere Zusätze verschlechtern die Red. Die Red. verläuft bei einer Stromdichte von 0,4—0,6 mA/qcm. Die Red.-Dauer hängt von der Menge der Oxydschicht, sowie von den Bedingungen ihrer Gewinnung ab. Die Schnelligkeit der Red. ist in gesätt. $Al_2(SO_4)_3$ -Lsgg. am größten. Die Best.-Methode kann für Stähle mit 0,05—1% C, 0,1—4% Cu, 0,3% Mo, bis 2% Mn angewendet werden. Cr-Geh. über 0,09% erschweren die Red. u. bei 20% Cr u. 8% Ni hört sie sogar auf. Die Genauigkeit der Best. schwankt in den Grenzen von 0,1—5% in Abhängigkeit von der Menge der Oxydschicht. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 217—24. 1936.) HOCHSTEIN.

J. A. Nikiforow und N. A. Godina, *Zusammensetzung und Gefüge von auf der Oberfläche von Eisen befindlichen Oxydschichten*. Ablösen von Oxydschichten von Eisenoberflächen in n. Lsgg. von $FeCl_3$ u. $Fe_2(SO_4)_3$. Hierbei geht das Ablösen der Schichten von dem Eisen an der Grenze zwischen der äußeren, aus Oxyd bestehenden Zone u. der daran anschließenden, aus Oxyd u. Metall bestehenden Zone vor sich. Dieser Umstand macht die Verwendung dieser sehr einfachen Methode geeignet für die Best. des Gefüges u. der Zus. von nichtmetall. Schichten auf Eisen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 225—228. 1936.) HOCHSTEIN.

W. N. Krat und I. S. Diner, *Zur Messung der Korrosionsausdehnung auf der Oberfläche*. Photometr. Unters. der Korrosionsausdehnung auf Kesselblechen. Best. des flächenmäßigen Anteils der Korrosion auf der Oberfläche von Kesselblechen mittels

einer photograph. Aufnahme u. eines auf das Negativ gelegten Gitternetzes. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlenosti] 16. Nr. 1. 71. 1936.) HOCHST.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Herbert P. A. Groll**, Oakland, Calif., V. St. A., *Schaumschwimmverfahren*. Als Sammler dient ein ungesätt. Xanthat mit mindestens 4 C-Atomen im Molekül, z. B. ein Isoalkenylxanthat. (Can. P. 356 306 vom 12/6. 1934, ausg. 3/3. 1936. A. Prior. 28/8. 1933.) GEISZLER.

Ernest H. Rose, Los Angeles, und **William T. MacDonald**, La Jolla, Calif., V. St. A., *Schaumschwimmverfahren*, besonders für oxyd. Erze (Carbonate, Sulfate, Oxyde). Das Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß Erzbestandteile, wie BaCO₃, die mit Ölsäure o. dgl. schwer lösliche Seifen bilden, in Ggw. von Metaphosphaten oder -phosphiten oder den entsprechenden As-Verbb. beim Flotieren in den Schaum treten, während Mineralien, wie z. B. des Fe, die ll. Seifen bilden, unter diesen Bedingungen nicht schwimmen. Zwecks Trennung der verschiedenen Bestandteile kann man sie mit Verbb. überziehen, deren Seifen verschiedene Löslichkeit besitzen, u. dann flotieren. Zur Trennung von Chromit u. CaCO₃ setzt man z. B. der Trübe ein l. Pb- u. Ni- oder Fe-Salz zu. Die Pb-Verb. überzieht nur die Chromiteilchen u. bewirkt infolge der Unlöslichkeit der Pb-Seifen ihr Aufschwimmen, während sich die Ni- bzw. Fe-Verbb. auf dem CaCO₃ niederschlagen u. infolge der Löslichkeit der Ni- oder Fe-Seifen sein Schwimmen verhindern. (A. P. 2 040 187 vom 11/5. 1934, ausg. 12/5. 1936.) GEISZLER.

Clarence Q. Payne, Shippan Point, Stamford, Conn., V. St. A., *Röstverfahren*. Die fein verteilten Erze werden in dünner Schicht auf eine schnell umlaufende waagerechte Trommel aus feuerfestem Stoff, z. B. Schamotte mit einer Umhüllung aus Mg-Ferriten oder Zr-Oxyd, aufgetragen, die je nach der Art der Abröstung auf eine bestimmte Temp. erhitzt ist. Die h. Erzteilchen werden von der Trommel gegen eine Ablenkplatte u. von dieser in die Austragvorr. geschleudert u. dabei abgeröstet. Um die Erze mit den zur Beheizung der Trommel dienenden Heizgasen nicht in Berührung zu bringen, ordnet man die Trommel zwischen Heiz- u. Röstraum an u. sorgt durch an ihr oben u. unten anliegende Platten für einen Abschluß der beiden Räume. Die Temp. der Trommel soll bei der Röstung von magnet. aufzubereitenden Erzen etwa 425° betragen. Beim sulfatisierenden Rösten von Cu- u. Zn-Erzen u. beim Totrösten müssen die Temp. höher liegen. Außerdem läßt man dabei Luft in den Röstraum treten. Die höchste erreichbare Temp. (etwa 1650°) wird bei der Vorbehandlung von sulfid. Au- u. Ag-Erzen für die Cyanidierung angewendet. Dabei wird in neutraler Atmosphäre zwecks Zers. des FeS₂ (explosion roast) gearbeitet. (A. P. 2 039 833 vom 22/8. 1935, ausg. 5/5. 1936.) GEISZLER.

Sachtleben Akt.-Ges. für Bergbau und Chemische Industrie, Deutschland, *Direkte Herstellung von flüssigem Eisen oder Stahl* im diskontinuierlichen Betrieb durch Red. von Fe-Erzen mit C im bewegten Ofen (Drehofen) nach Hauptpatent, dad. gek., daß für die Beheizung des Ofens eine an O₂ angereicherte Luft, z. B. mit 30% O₂, verwendet wird. Der O₂ oder die angereicherte Luft wird vorzugsweise k. z. B. im Brenner, in den Strom der h. Gase eingeführt. — Man erhält eine an S sehr freie Legierung, selbst wenn Erze mit höherem S-Geh. (z. B. 0,5% S) verwendet werden, weil mit höherer Temp. u. daher auch mit größerer Kalkmenge gearbeitet werden kann. Ferner kann mit einer Zementschlacke von mindestens 60% CaO gearbeitet werden. Hohe Metallausbeute, wichtig für die Herst. von Ferromangan. Man kann ohne Nachfeinung ein Sonderroheisen etwa schwed. Güte herstellen. (F. P. 46 586 vom 27/8. 1935, ausg. 10/7. 1936. D. Prior. 12/7. 1935. Zus. zu F. 782 516; C. 1935. II. 4478.) HABBEL.

Soc. Lorraine des Aciéries de Rombas, Frankreich, *Herstellung von Thomasstahl*. Dem Bad werden Stoffe zugesetzt (z. B. Ferromangan), welche es solange vor Oxydation schützen, bis der P-Geh. stark gesunken ist u. bis zum Ende des Überblasens; gleichzeitig wird die Schlacke fl. u. akt. gemacht (z. B. durch Zugabe von Walzsinter), damit die Entphosphorung plötzlich vollständiger u. schneller verläuft. — Niedrige Gehh. an P, S u. Oxyden; verbesserte mechan. Eigg., leichtere Warmverformung, gute Schweißbarkeit. (F. P. 799 996 vom 30/3. 1935, ausg. 24/6. 1936.) HABB.

Phelps, Dodge Corp., New York, N. Y., übert. von: **Morris G. Fowler** und **Lyle M. Barker**, Clarkdale, Ariz., V. St. A., *Verarbeitung von Stahl* mit über 1% Cu durch Walzen oder Schmieden. Die Verarbeitung wird begonnen bei einer Temp. oberhalb des F. des Cu; es wird jedoch dafür gesorgt, daß das Cu nicht fl. ist; dieses kann dadurch geschehen, daß entweder eine Zunderbildg. bei der Erhitzung vermieden

wird (Erhitzen in neutraler Atmosphäre), oder daß der gebildete Zunder vor der Verarbeitung entfernt wird. Die Verarbeitung kann auch begonnen werden bei einer Temp. unterhalb des F. des Cu, bei ca. 1075°; hierzu kann entweder die Erhitzung nur bis auf diese Temp. vorgenommen werden oder es wird zunächst auf höhere Temp. erhitzt, z. B. auf 1150° (oberhalb des F. des Cu), u. dann vor dem Verarbeiten auf 1075° wieder abgekühlt. Vgl. nachst. Ref. über F. P. 799 766. — Die Stähle bekommen keine Oberflächenrisse. (A. P. 2 040 515 vom 6/10. 1932, ausg. 12/5. 1936. F. P. 799 765 vom 21/12. 1935, ausg. 19/6. 1936.) HABEL.

Phelps, Dodge Corp., Amerika, *Behandlung von Stählen* mit über 1% Cu. Den Stählen wird ein Element zugesetzt, welches mit dem Cu eine Legierung bildet, deren F. über dem des Cu liegt. Derartige Elemente sind z. B. Al, Cr, Mo, Ni, Si, Ti, V u. Zr. Vgl. vorst. Ref. über F. P. 799 765. — Die Cu-Stähle können w. verarbeitet werden, ohne Oberflächenrisse zu bekommen. (F. P. 799 766 vom 21/12. 1935, ausg. 19/6. 1936.) HABEL.

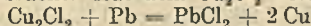
Standard Oil Development Co., Amerika, *Kaltbehandlung der Oberfläche von Gegenständen aus Spezialstahl*, insbesondere Cr-Ni-Stahl. Durch Erzeugung einer Oberflächenschicht mit feiner Kristallstruktur wird der Widerstand gegen interkristalline Korrosion erhöht. Die Dicke der Oberflächenschicht kann bis zu 3 mm betragen. (F. P. 800 143 vom 30/12. 1935, ausg. 27/6. 1936. A. Prior. 23/1. 1935.) HABEL.

American Smelting & Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Jesse O. Betterton** und **Albert J. Phillips**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Behandeln von Zink enthaltenden Gemischen*. Gemische von ZnO, PbO u. SnO, die z. B. durch Oxydieren von Legierungsabfällen entstehen, werden in Ggw. von C geschmolzen u. erhitzt. Zn wird hierbei verdampft, während Pb u. Sn als fl. Metalle zurückbleiben. In gleicher Weise werden Bronze- u. Messingabfälle behandelt. Nach Entfernung des Zn wird der C abgetrennt u. durch oxydierende Behandlung das Sn aus der Schmelze entfernt, worauf Cu elektrolyt. abgeschieden wird. (A. PP. 2 040 825 vom 13/11. 1933 u. 2 040 826 vom 7/12. 1933, beide ausg. 19/5. 1936.) HORN.

Anaconda Copper Mining Co., New York, übert. von: **Homer M. Doran** und **Harold D. Houghton**, Great Falls, Mont., V. St. A., *Unlösliche Anode*, besonders für die Zinkelektrolyse, bestehend aus 0,1—0,5% Cd, Rest Pb. Ein Niederschlagen von aus der Anode stammendem Pb auf der Kathode soll verhindert werden. Außerdem besitzen die Anoden längere Lebensdauer als reine Pb-Anoden. (A. P. 2 042 591 vom 15/11. 1934, ausg. 2/6. 1936.) GEISZLER.

National Processes Ltd., London, **Alan Robert Gibson** und **Stanley Robson**, Bristol, England, *Elektrolytische Gewinnung von Blei* aus PbS-Erzen. Die Erze werden in einer Schmelze aus PbCl₂ elektrolysiert. Die Schmelze soll 1—10% PbS enthalten. Die Stromdichte beträgt 46,5—93 Amp. je qm. Zweckmäßig wird mit einer PbS-Konz. von 3—5% u. Stromdichten von 70—93 Amp. je qm bei etwa 550° gearbeitet. An der Anode entwickelt sich elementarer S. Der Stromverbrauch beträgt etwa 750 bis 800 KW-Stdn. je Tonne Pb. Metalle, die, wie Ag, elektronogativer als Pb sind, werden zweckmäßig vorher elektrolyt. entfernt. (E. P. 448 328 vom 5/11. 1934, ausg. 2/7. 1936.) GEISZLER.

International Lead Refining Co., übert. von: **Fernando B. Peterman**, East Chicago, Ind., V. St. A., *Herstellung von kupferhaltigen Bleilegierungen* mit etwa 0,06% Cu (eutekt. Zus.), die wegen ihrer hohen Druck- u. Zugfestigkeit, ihres feinen Gefüges u. hohen Widerstands gegen gewisse Arten von korrodierenden Angriffen besonders für Kabelmäntel u. chem. App. geeignet sind. Cu-Chloride oder Salzmische, aus denen sich diese Verb. bilden können, z. B. CuSO₄ u. NaCl, werden auf geschmolzenes Pb bei etwa 480° zur Einw. gebracht. Aus dem Cu₂Cl₂ wird nach der Gleichung



elementares Cu gebildet, das sich im Pb gleichmäßig verteilt. (A. P. 2 042 625 vom 28/10. 1933, ausg. 2/6. 1936.) GEISZLER.

Kabel- und Metallwerke Neumeyer Akt.-Ges. und **Erhard Kröner**, Nürnberg, *Herstellung von Blei-Tellurlegierungen*, besonders für Kabelmäntel. Es wird zunächst eine Vorlegierung aus 0,1—38% Te, Rest Pb hergestellt, indem man das Te elementar oder als Verb. in fl. Pb einführt u. dieses so lange erhitzt, bis das sich bildende Pb-Tellurid in der restlichen Pb-Menge vollständig gel. ist, worauf man die Schmelze rasch abkühlt. Die Vorlegierung wird mit der zur Herst. der gewünschten Legierung notwendigen Menge Pb auf eine Temp. erhitzt, die nur wenig über dem F. des Pb liegt. (E. P. 449 372 vom 10/8. 1935, ausg. 23/7. 1936.) GEISZLER.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **William C. Ellis**, Rockville Centre, N. Y., V. St. A., *Vergütung von durch Ausscheidung härtbaren, silicidhaltigen Kupferlegierungen*. In den Legierungen wird durch eine geeignete Wärmebehandlung eine Teilausscheidung hervorgerufen, worauf sie k. verarbeitet u. bei 100 bis 500° 1—4 Stdn. lang geglüht werden, um eine weitere Ausscheidung von Siliciden zu erreichen. Durch die Behandlung wird eine beträchtliche Steigerung der ZerreiBfestigkeit erreicht, ohne daß gleichzeitig der elektr. Widerstand des Werkstoffs ansteigt. Als Zusätze kommen hauptsächlich Silicide von Cr, Co, Fe u. Ni in Betracht. Ein Draht aus einer Cu-Legierung mit 4% Ni-Silicid wies z. B., nachdem er 2 Stdn. bei 875° geglüht, in W. abgeschreckt u. 2 Stdn. bei 500° angelassen wurde, eine ZerreiBfestigkeit von 80,85 kg/qmm u. einen spezif. elektr. Widerstand von 5 Mikrohm-cm auf. Die gleichen Werte waren etwa 105 kg/qmm u. 4,5 Mikrohm-cm bei einem Draht, der, nachdem er die obige Behandlung erfahren hatte, k. gezogen u. 4 Stdn. bei 300° angelassen wurde. Die Werkstoffe eignen sich besonders für elektr. Leiter, die hohe Zugfestigkeit besitzen müssen. (A. P. 2 050 601 vom 29/10. 1930, ausg. 11/8. 1936.) GEISZLER.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., übert. von: **George P. Halliwell**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Legierung hoher Festigkeit*, die auch bei hohen Temp. erhalten bleibt, bestehend aus 20—70% Ni, 60—10% Co, 5—50% Fe, 0,5—10% Ti u. Cr von Spuren bis 25%. Die Legierungen mit niedrigem Ti-Geh. (2—5%) sind gut schmelzbar. Die Summe der Geh. an Ni u. Co soll den überwiegenden Bestandteil der Legierung bilden. Der Ni-Geh. soll dabei größer als der Co-Geh. sein. Legierungen mit besonders hoher Proportionalitätsgrenze u. Zugfestigkeit sollen folgende Zus. aufweisen: 40 bis 60% Ni, 25—35% Co, 5—20% Fe, 2—5% Ti, 1—25% Cr. Die Werkstoffe werden zwecks Vergütung bei mindestens 900° geglüht, abgeschreckt u. bei 500—800° angelassen. Wegen ihrer guten Warmfestigkeit eignen sie sich besonders zur Herst. von Ventilen für Brennkraftmaschinen. (A. P. 2 044 165 vom 3/3. 1932, ausg. 16/6. 1936.) GEISZL.

Kazuma Hayakawa, Yokohama, Japan, *Härten von Aluminium u. seinen Legierungen*. Das geschmolzene Metall wird in einem Gefäß aus Fe im Vakuum 30—60 Min. auf über 900° erhitzt u. beim Abkühlen auf 500—700° ein KW-stoffgas in den Behälter geleitet, bis ein Druck von über 1 at erreicht ist, worauf man das Metall schnell weiter abkühlt. Durch Umsetzung mit dem Fe der Gefäßwand u. den KW-stoffen sollen sich im Al gleichmäßig verteilte feine Krystalle von Al₃Fe, Al₄C₃ u. Al₂O₃ bilden, die eine Härtesteigerung des Metalls bewirken. (A. P. 2 039 165 vom 17/1. 1935, ausg. 28/4. 1936.) GEISZLER.

Vereinigte Aluminiumwerke Akt.-Ges., Lautawerk (Erfinder: **Hans Ginsberg**), *Färben von elektrolytisch oxydierten Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen*, dad. gek., daß man den oxydierten Gegenstand mit der Lsg. eines Mineralsalzes in einem organ. Lösungsm. von geringer Viscosität, wie A., Ä., Bzn. usw., behandelt u. daß man dann das von der Oxydschicht aufgenommene Mineralsalz durch eine darauffolgende, auf therm. oder chem. Wege bewirkte Umsetzung in eine gefärbte Verb. überführt. Beispiel: das oxydierte Al-Blech wird 1 Stde. bei 30—40° in eine gesätt. alkoh. FeCl₂-Lsg. getaucht. Anschließend wird das Blech nach dem Trocknen in einer schwach ammoniakal. wss. Lsg. gekocht. Es entsteht eine braunrote Färbung. (D. R. P. 634 570 Kl. 48 d vom 30/1. 1932, ausg. 29/8. 1936.) HÖGEL.

Établissements Marret, Bonnin, Lebel & Guieu, Frankreich, *Elektrolytische Erzeugung von Rhodiumüberzügen*. Man verwendet eine Lsg. von Rh(OH)₃ in HNO₃, der H₂SO₄ u. Na₂SO₄ zugesetzt sein können. Beispielsweise arbeitet man mit einer Lsg., die 3 g Rh im Liter enthält. Kathod. Stromdichte 2—2,5 Amp./qdm. Zweckmäßig ordnet man eine Zwischenschicht aus Au an. Man erhält so glänzende korrosionsbeständige Rh-Schichten. (F. P. 803 273 vom 11/3. 1936, ausg. 26/9. 1936.) MARKHOFF.

Société Continentale Parker, Frankreich, *Auffrischen von brünierten Metallgegenständen*. Die entfetteten, brünierten Gegenstände, wie Gewehrläufe, werden mit sauren Phosphatlgg. behandelt u. hierauf mit schwarze Pigmente enthaltenden Ölen abgerieben. (F. P. 794 869 vom 1/12. 1934, ausg. 27/2. 1936.) HÖGEL.

Roy B. Mc Canley, Chicago Heights, Ill., V. St. A., *Herstellung von Phosphidschichten auf Metallen*. Gegenstände aus Fe, Stahl oder solchen Metallen, die sich mit P zu Phosphiden verbinden, werden mit schmelzfl. oder gasförmigen P abgebenden Stoffen behandelt. Zur Behandlung von Fe können Legierungen folgender Zus. verwendet werden: 1. Sn 5—50%, Cu 25—93%, P 2—25%. 2. Sn 20—75%, Cu 40—70%, P 5—10%. 3. Fe 30—50%, Cu 70—50%, P 5—25%. 4. Sn 35%, Cu 50%, Ni 1,88%,

Cr 3,20%, P 9,90%. Als gasförmige Stoffe zur Behandlung der Metalle kommen P-Dampf u. PH₃ in Betracht. Die auf diese Weise auf den Metallen erhaltenen Phosphidschichten bilden einen guten Schutz gegen mechan. therm. u. chem. Einww. (A. P. 2 007 978 vom 19/6. 1933, ausg. 16/7. 1935. F. P. 793 080 vom 2/7. 1935, ausg. 15/1. 1936.)

HÖGEL.

Almon H. Fuller and F. Kerekes, Analysis and design of steel structures. London: Macmillan 1936. (639 S.) 25 s.

[russ.] Abram Dawidowitsch Kramarow, Die Elektrometallurgie von Ferrolegierungen. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (312 S.) Rbl. 5.80.

N. F. Mott and H. Jones, The theory of the properties of metals and alloys. London: Clarendon Pr. 1936. (340 S.) 25 s.

IX. Organische Industrie.

P. J. Iwannikow und J. J. Gawrilowa, *Die Lösung des Problems der säurefreien katalytischen Veresterung von Alkoholen*. (Vorl. Mitt.) Vff. berichten, daß bei Benutzung von Cu-Ce-, Cu-Th- u. Cu-U-Katalysatoren die Veresterung von niedrigen Alkoholen bis zum Butanol mit techn. Ausbeuten durchgeführt werden kann. Bei Benutzung des Cu-U-Katalysators werden bei 220° 63% des durchgeleiteten A. in Äthylacetat übergeführt; Propanol u. Butanol werden mit 50% Ausbeute zu Estern umgesetzt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 490—91. 1936. Leningrad, Staatl. Hochschulinst.)

V. FÜNER.

St. Bakowski und L. Stepniewski, *Darstellung von Aceton aus Alkohol mit Hilfe eines Katalysators aus kohlenstoffsaurem Kalk und Eisenoxyd*. Unters. des Einflusses der Temp., der A.-Konz., der Durchflußgeschwindigkeit u. anderer Faktoren auf die Acetonausbeute. Als Katalysator dienten Eisenfeile von 5 mm Durchmesser, welche durch Behandeln mit 1%ig. Essigsäure mit einer Oxydschicht u. hierauf durch Behandeln mit einer gesätt. Ca-Acetatlg. u. Ausglühen bei 500° mit CaCO₃ überdeckt wurden. Zur Best. von Aceton u. Aldehyd im Rk.-Prod. wurden diese zusammen jodometr. oder mittels NH₂OH·HCl bestimmt u. der Aldehydgeh. colorimetr. ermittelt. Die Ausbeute der Kontaktumwandlung von A. + H₂O in Aceton ist vom A.-Geh. des A.-W.-Gemisches abhängig; das Maximum (86,5% der theoret. Ausbeute) erhält man, wenn die Konz. des A. etwa 20° (16,3 Vol.-%) beträgt. Bei weiterer Zunahme der A.-Konz. fällt die Acetonausbeute rasch, gleichzeitig beginnt der CH₂-CHO-Geh. zuzunehmen. Die Acetonausbeute sinkt auch unter der optimalen A.-Konz.; man erhält dann zwar ein prakt. aldehydfreies Prod., aber ein großer Teil des A. zers. sich zu Gasen. Die Hauptrk. ist: 2 A. + H₂O = Aceton + CO₂ + 4 H₂. Wegen der Nebenrkk. ist der CO₂-Geh. etwas kleiner als der berechnete (20%). Bei Anwendung der stöchiometr. Gemische 2 C₂H₅OH + 1 H₂O verläuft die Rk. in anderer Richtung, u. zwar zers. sich der A. zu CH₄ u. CO. In noch höherem Maße als die Zus. des A.-W.-Gemisches beeinflußt die Temp. die Acetonausbeute; Maximum gegen 500°. Unter dieser Temp. sinkt die Acetonausbeute rasch, während die Aldehydbldg. zunimmt. Oberhalb 500° sinkt ebenfalls die Acetonbldg.; das Rk.-Prod. ist aldehydfrei, ein großer Teil des A. zers. sich aber unter Gasbldg. Bei geringen Geschwindigkeiten war die Durchflußzeit ohne Einfluß auf die Rk.-Ausbeute. Bei längerer Dauer des Kontaktes wird das Gleichgewicht schon am Anfang des Rk.-Rohres erreicht. Erst nach Überschreiten eines Geschwindigkeitsmaximums (500 ccm 20° A. bei 500 g Kontakt, Vol. 1 l, in weniger als 30 Min.) fällt die Ausbeutekurve, d. h. die Rk. geht nicht zu Ende. Die maximale Geschwindigkeit betrug bei 1 l Vol. des Kontaktes, 200 ccm A. oder 1000 ccm A. von 20°/Stde., entsprechend 80 g Aceton pro Stde. u. 1000 ccm Rk.-Raum. Erst nach Überschreiten der Höchstgeschwindigkeit findet man im Rk.-Prod. Aldehyd, dessen Ausbeute von 0 auf 1,8 im Verhältnis zur theoret. Ausbeute zunimmt, um auf dieser Höhe zu bleiben. Demnach wäre Aldehyd ein Zwischenprod., wobei die Geschwindigkeit der Umwandlung des A. in Aldehyd gering ist im Verhältnis zur Umwandlungsgeschwindigkeit des Aldehyds in Aceton. Essigsäure wurde nicht oder nur spurenweise im Rk.-Prod. gefunden, so daß Essigsäure kaum ein Zwischenprod. der Acetonbldg. ist. Die Aktivität des Kontaktes sinkt nach längerem Durchleiten der Rohmischung; der Kontakt muß öfter mittels Luft wiederbelebt werden. (Przemysl Chem. 20. 142—51. 1936.)

SCHÖNFELD.

M. Daschewski und A. Karischin, *Oxydation von Acenaphthen in Acenaphthenchinon*. Bei der Oxydation von Acenaphthen mit $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. einer größeren Menge Essigsäure (95%) als von GRAEBE angegeben, nimmt die Ausbeute an Acenaphthenchinon auf 65–75% zu. Der Rk.-Verlauf ist ruhig, die Temp. beträgt nicht über 100 bis 102°. 100%ig. Eg. steigert nicht die Ausbeute. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 729–31. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

Glenn C. Forrester, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Abtrennung von Dämpfen flüssiger oder fester Verbindungen (z. B. Alkoholen, Säuren, Estern, Säureanhydriden, Aldehyden, Ketonen, Aminen, Athern, Phenolen) aus Gemischen mit Gasen*. Man leitet die Gemische über $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, das von Fall zu Fall einen verschiedenen Feuchtigkeitsgeh. (von 0–50%) haben kann. Hierbei erfolgt Absorption der Dämpfe unter gleichzeitiger Solvation des Salzes. Da das Solvat einen sehr niedrigen Dampfdruck hat, erreicht die Absorption sehr hohe Werte (bis zu 100%). In den meisten Fällen entstehen schließlich viscose Fl., aus denen man die angereicherten Verb., z. B. durch Erwärmen im Vakuum, entfernen kann. Ist die absorbierte Verb. in W. unl., so gibt man das aus Absorbens u. adsorbierter Verb. bestehende Prod. in etwas W.; hierbei l. sich das Salz, die organ. Verb. scheidet sich als besondere Schicht ab. An Stelle von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ kann man auch die Perchlorate von Ca, Ba, Sr, Zn, Co, Ni, Mn, Al usw. verwenden. — In mehreren Tabellen ist das Verf. z. B. an *Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Butylalkohol, Aminen-, Essigsäure, Essig-, Milch-, Acetessigsäureäthylester, Äthylenchlorhydrin, Essigsäureanhydrid, Paraldehyd, Formaldehyd, Furfurol, Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon, Diäthylamin, Anilin, Diäthyläther, Benzyläthyläther, 1,4-Dioxan, Diäthylenglykolmonomethyl- u. -äthyläther* erläutert. (A. P. 2 049 608 vom 27/4. 1934. ausg. 4/8. 1936.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **John C. Woodhouse**, Cragmere, Del., V. St. A., *Reinigung oxydierter organischer Verbindungen durch raffinierende Hydrierung*. Eine mindestens doppelt veresterte, organ. Verb., die z. B. Syntheseprod. aus Wassergas entstammt oder z. B. *Octadecandiolacetat, -adipat, -phthalat, -succinat, -diisobutyrat, -hexahydrophthalat, Diäthylenglykoldiisobutyrat, Diäthylenglykoldipropionat*, ferner *Dicarbonensäuredialkylester*, wie *Dimethyl-, Dipropyl-, Diisobutyl- u. Diamylphthalat, -oxalat, -succinat, -adipat* u. a., wird in Ggw. eines in ihr dispergierten Hydrierkatalysators (Ni, Co, Cu, Pt) mit H_2 unter Druck bei Temp. zwischen 100 u. 150° behandelt, bis sie geruch- u. farblos ist. (A. P. 2 043 688 vom 20/7. 1935, ausg. 9/6. 1936.) PROBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Paul Feiler**, Ludwigshafen a. Rh., Deutschland, *Herstellung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Methan*. In einem mit feuerbeständigen, aus 60–95% SiC u. einem Bindemittel, wie Feldspat, Kryolith oder Flußspat, bestehenden Material ausgesetzten Cowper werden *Methan* u. seine höheren Homologen auf Temp. zwischen 700 u. 900° erhitzt. Nach Abtrennung der gebildeten Olefine werden die Restgase in dem Cowper erneut einer Hitzebehandlung bei Temp. zwischen 900 u. 1300° unterworfen. (A. P. 2 022 279 vom 16/2. 1931, ausg. 26/11. 1935. D. Prior. 28/2. 1930.) PROBST.

Standard Oil Development Corp., Delaware, übert. von: **Helmuth G. Schneider** und **Julius V. Sommer**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Sauerstoffhaltige organische Stoffe aus Olefinen* durch Oxydation der fl. Olefine mit O_2 bei Temp. <150° u. Drucken von 5–200 at. Man kann auch Gasmischungen verwenden. Gesätt. KW-stoffe u. auch Bzl. werden unter den genannten Rk.-Bedingungen nicht verändert. Aus den Olefinen entstehen *Alkylenoxyde, Glykole, ungesätt. Alkohole, Säuren u. Ester*. Aus dem Olefin bildet sich mit 1 Molekül O_2 ein *Peroxyd*, das in der Kälte beständig ist, bei höherer Temp. aber eine *Säure* u. ein akt. O-Atom bildet, das mit einem weiteren Molekül eines Olefins sich zu einem Olefinoxyd (I) vereinigt. Das I ist bei Abwesenheit von Säuren beständig. Man setzt dem Ausgangsprod. daher säurebindende Stoffe, wie Erdalkali-hydroxyde zu. Durch das akt. O-Atom werden schwer oxydierbare Stoffe, wie SO_2 , Aldehyde, Sulfite, Camphene, verschiedene Farbstoffbasen oxydiert. — *Hexylen* gibt *Hexylenoxyd* (Kp. 110°), *ungesätt. Alkohol* (Kp. 137°) *Glykol* (Kp. 200°), *Ester u. Harze*. Wird *Anthracen* (II) einem Olefin zugemischt, so oxydiert sich das II zu *Anthrachinon*. (A. P. 2 052 195 vom 24/8. 1932, ausg. 25/8. 1936.) KÖNIG.

Socony-Vacuum Oil Co., New York, N. Y., übert. von: **Harold S. Davis** und **Alfred W. Francis**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Herstellung von Alkoholen aus Olefinen und Schwefelsäure* (I), indem man das leicht reagierende Olefin auf I einwirken läßt u.

das andere Olefin u. W. dem Schwefelsäureester zuzügt u. anschließend die Mischung (50—150°) erhitzt. Man erhält die Alkohole. Der W.-Zusatz soll in 30%ig. Überschuß erfolgen. (A. P. 2 047 194 vom 9/3. 1934, ausg. 14/7. 1936.) KÖNIG.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Walter Wilkinson**, Rye, N. Y., V. St. A., *Kontinuierliche Alkoholherstellung* aus den entsprechenden Olefinen, wie C₂H₄, C₃H₆ zu A. bzw. *Isopropylalkohol*, indem man die aus dem Katalysatorapp. austretende unter Druck stehende Gasmischung unter Kühlen einem W.-Strom entgegenleitet u. das nicht absorbierte Olefin in den Prozeß kontinuierlich zurückleitet. (A. P. 2 044 414 vom 20/10. 1934, ausg. 16/6. 1936.) KÖNIG.

Air Reduction Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Frederick R. Balcar**, Stamford, Conn., V. St. A., *Alkoholherstellung* aus Olefinen u. Säurekatalysatoren, wie H₂SO₄ u. H₃PO₄. Um die Säureverluste während der kontinuierlichen Rk. auszugleichen, leitet man in die wss. Katalysatorfl. *neutrale Alkylester*, wie Dialkylsulfate oder Trialkylphosphate ein. (A. P. 2 044 417 vom 12/4. 1935, ausg. 16/6. 1936.) KÖNIG.

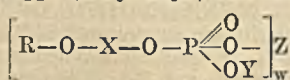
A. S. Karpow, U. S. S. R., *Darstellung von Methanol*. Die Red. der Oxide des C erfolgt unter Verwendung eines Katalysators, der durch Vermischen von getrocknetem CuO u. ZnO mit einer Cr₂O₃-Lsg. erhalten wird, wobei die Bestandteile in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Verhältnis von CuO:ZnO:Cr₂O₃ = 9:15:7 ist. (Russ. P. 47 687 vom 25/1. 1936, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Air Reduction Co., Inc., übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, N. Y., V. St. A., *Äthylalkohol* wird aus C₂H₄ u. W.-Dampf kontinuierlich hergestellt, wenn man die Ausgangsstoffe unter Druck (>100 Pfund pro Quadrat Zoll) u. bei höheren Temp. (>170°) in einem verhältnismäßig verd. Säurekatalysator (H₂SO₄, H₃PO₄ oder Mischungen dieser Säure) einleitet u. aus dem austretenden Dampfgemisch den Alkohol mit W. kondensiert. Die Säure kann noch *Beschleuniger*, wie Ag₂SO₄ oder Li₂SO₄ enthalten. Die anzuwendende Temp. ist abhängig von der Stärke der Säure, dem Druck u. dem Verhältnis des C₂H₄ zum W. — Bei einem Druck von 600 Pfund pro Quadrat Zoll u. 250° beträgt die Konz. der H₂SO₄ 41% u. das Verhältnis von C₂H₄:W. = 1:2. Man erhält bei 90 Kubikfuß in der Stde. pro Liter Katalysator eine 10%ig. Umsetzung zu Alkohol. Ä. war nicht, oder in verschwindenden Mengen anwesend. Bei 1000 Pfund pro Quadrat Zoll beträgt die Temp. 255—260° u. Konz. der H₂SO₄ 30%, das Verhältnis C₂H₄:W. = 1:1. (A. P. 2 050 442 vom 27/6. 1931 u. 2 050 448 vom 1/12. 1931. Beide ausg. 11/8. 1936.) KÖNIG.

Air Reduction Co., Inc., übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, N. Y., V. St. A., *Äthylalkohol* wird durch Behandeln von C₂H₄ (I) mit W.-Dampf in verschiedenen Verhältnissen bei Temp. von 170—300° u. Drucken von 100—2000 Pfund pro Quadrat Zoll in Ggw. von H₃PO₄ (II) (15—85%) erhalten. Der A. wird durch Kühlen gewonnen. Nicht umgesetztes I gelangt in den Kreislauf zurück. An Stelle eines Rk.-Gefäßes kann man auch eine Reihe von Rk.-Gefäßen verwenden. Die wss. II kann auch Beschleuniger enthalten (Ag, Ag₂SO₄, Li₂SO₄). Die II kann auch auf Träger, wie Bimsstein, Silicagel, Koks, aufgebracht verwendet werden. An Stelle von A. entsteht Ä., wenn weniger W. oder eine stärkere Säure oder schwächerer Druck Verwendung findet. (A. P. 2 050 445 vom 17/5. 1934, ausg. 11/8. 1936. Holl. Prior. 20/6. 1932.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Schwefelsäureestern der gasförmigen Olefine (I) und von Alkoholen*. I leitet man vorteilhaft mit äquimolekularen Mengen H₂SO₄ von mindestens 75% durch ein dünnes Rohr bei Temp. vorteilhaft <30° (15—40°) u. bei höheren Drucken. Der Ester wird anschließend zu Alkohol hydrolysiert. C₃H₆ ergibt *Isopropylsulfat* u. *Isopropanol*. (E. P. 448 457 vom 7/12. 1934, ausg. 9/7. 1936. A. Prior. 7/12. 1933.) KÖNIG.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Phosphorsäureestern mehrwertiger Polyoxyverbindungen*, von denen mindestens ein H durch eine lipophile Gruppe (*Alkyl-Acyl-*) substituiert ist, durch Behandeln der Ester- oder Ätherverb.



der Polyoxyverb. mit P₂O₅, POCl₃, PCl₃ u. dgl. nach bekannten Methoden. Es werden insbesondere Verb. der nebenst. Formel hergestellt, wobei R = lipophile Gruppe, X = Rest der Polyoxygruppe, Y u.

Z = Kationen u. w eine kleine ganze Zahl. Es werden z. B. hergestellt: *Monolaurinsäureester des Glycerindinatriumphosphats*, C₁₂H₂₃O₂·CH₂·CH(OH)·CH₂·O·PO(ONa)₂; *α,β-Distearinsäureester des Diglycerindiammoniumphosphats*, C₁₈H₃₃O₂·CH₂·CH(C₁₈H₃₃O₂)·CH₂·O·CH₂·CH(OH)·CH₂·O·PO(OH)₂; *Butyläther des Diäthylenglykolbariumphos-*

phats, $C_4H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(O_2Ba)$; α, α' -Dioleinsäureester des Glycerindiammoniumphosphats, $C_{18}H_{33} \cdot O_2 \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot PO(OH_2)_2] \cdot CH_2 \cdot O_2 \cdot C_{18}H_{33}$; α, α' -Di-octyläther des Glycerindinatriumphosphats, $C_8H_{17} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot PO(ONa)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_8H_{17}$; α, β -Dicetyläther des Sorbitdinatriumphosphats, $C_{18}H_{33} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_{16}H_{33}) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(ONa)_2$; 1,6-Distearinsäureester des Sorbit-di-(dinatriumphosphats), $C_{18}H_{35}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH[OPO(ONa)_2] \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH[OPO(ONa)_2] \cdot CH_2 \cdot O_2 \cdot C_{18}H_{35}$; Stearinsäureester des Diäthylenglykoldinatriumphosphats, $C_{18}H_{35}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OPO(ONa)_2$; α, α -Dicaprinsäureester des Glycerindinatriumphosphats, $(C_6H_{11}O_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot O \cdot PO(ONa)_2$; Dioctyläther des Diäthylenglykolkaliumphosphats, $(C_8H_{17}OCH_2 \cdot CH_2)_2PO(OK)$; Distearinsäureester des Diäthylenglykolkaliumphosphats, $(C_{18}H_{35}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2PO(OK)$; Palmitinsäureester des Äthylenglykoldinatriumphosphats, $C_{16}H_{31} \cdot O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(ONa)_2$; Mellissinsäureester des Sorbitdinatriumphosphats, $C_{30}H_{59}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(ONa)_2$; Distearinsäureester des Diglycerindinatriumphosphats, $C_{18}H_{35}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot PO(ONa)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O_2 \cdot C_{18}H_{35}$; Distearinsäureester des Triglycerin-bis-dinatriumphosphats, $C_{18}H_{35}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot PO(ONa)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot PO(ONa)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}$. An Stelle von *K, Na, NH₄* können auch *Ca, Mg, Al, Zn, Amine* u. dgl. Verwendung finden. Die H_3PO_4 -Verbb. eignen sich als Zusatzstoffe für Badfl., in denen *Textilien, Leder* oder *Erze* behandelt werden. Sie können ferner gemeinsam mit anderen Stoffen, wie Alkalien, H_2O_2 , Farbstoffen sulfonierten Ölen, Beizmitteln u. dgl., angewendet werden. (A. P. 2 052 029 vom 31/12. 1935, ausg. 25/8. 1936.)

KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Marion G. Amick**, **Boothwyn**, **James C. Lawrence**, **Moylan**, Pa., und **Joseph L. Stecher**, **Wilmington**, Del., V. St. A., *Bereitung der bei der Darstellung von Tetraäthylblei erforderlichen Pb-Na-Legierung*. Pb wird in einem Stahlkessel geschmolzen, mittels einer darin angebrachten Zentrifugalpumpe in einen Vorratsbehälter hochgepumpt, der auf einer Waage angebracht ist u. genau die für die Herst. der Legierung nötige Menge Pb abzuwiegen gestattet. Ein gleicher Behälter ist für Na vorgesehen. Die Metalle fließen von dort unter dem Einfluß der Schwere in einen Mischkessel, der mit Pumpe u. Rührer versehen ist, u. werden dort gründlich durchgerührt, dann abgepumpt, sofort vermahlen u. der weiteren Verarbeitung auf Tetraalkylblei zugeführt. Man arbeitet zweckmäßig bei erhöhtem Druck in N_2 -Atmosphäre. Alle Teile des App. sind mit Heizmänteln umgeben, die von einer Fl. durchströmt werden, die auch bei hohen Temp. (400°) einen verhältnismäßig niedrigen Dampfdruck hat (*Diphenyl, Diphenylenoxyd*). — Zeichnungen. (A. P. 2 043 224 vom 3/10. 1934, ausg. 9/6. 1936.)

DONLE.

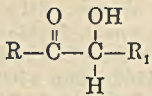
Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Herbert P. A. Groll**, **Oakland**, und **George Hearne**, **Berkeley**, Cal., V. St. A., *Herstellung von carbonylhaltigen Verbindungen*. Mehrwertige Alkohole, die 3 benachbarte Carbinolgruppen enthalten, werden mit der Lsg. einer Mineralsäure als Katalysator u. unter Vermeidung von Oxydationsvorgängen bei wesentlich höherem Druck als Atmosphärendruck auf Temp. von 100—250° erhitzt u. das Rk.-Prod. wird im Maße seiner Entstehung entfernt. Z. B. wird aus Glycerin *Acrolein*, aus Methylglycerin *Methylacrolein* erhalten. Aus Äthylenglykol entsteht z. B. *Acetaldehyd* neben *Crotonaldehyd*. Weiterhin sind genannt: *Isobutyraldehyd, Propionaldehyd* u. seine Kondensationsprodd. wie *Methyläthylacrolein, Acetaldehyd, Crotonaldehyd*. (A. P. 2 042 224 vom 27/6. 1934, ausg. 26/5. 1936.)

NITZE.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Herbert P. A. Groll**, **Oakland**, und **Carl T. Kauter**, **Berkeley**, Cal., *Verarbeitung von chlorierten Alkoholen*. Diese Verbb. werden mit W. auf Temp. über 100° unter entsprechendem Druck erhitzt u. die entstehenden Carbonylverbb. im Zeitmaß ihres Entstehens entfernt. Dem W. können Verbb., wie $H_2SO_4, H_3PO_4, H_2S_2O_7, HPO_4, H_3PO_3, HCl, HBr, H_4P_2O_7, HClO_3, HNO_3, SO_2Cl_2, SOCl_2, SOBr_2, NO_2, CO, N_2O_5, NOCl, POCl_3, PCl_5, PBr_3, ZnSO_4, ZnCl_2, ZnBr_2, FeCl_3, FeBr_3, AlCl_3, CoCl_2, NiCl_2, Fe_2(SO_4)_3, Al_2(SO_4)_3, NaHSO_4, NaH_2PO_4, CaCO_3$ u. dgl. zugesetzt werden. Beispiele: 1. Aus Glycerinmonochlorhydrin entsteht mit 12%/ig. H_2SO_4 -Lsg. bei 225° *Acrolein* in einer Ausbeute von 65%. 2. Aus Isobutylenchlorhydrin entsteht bei 150° mit W. *Isobutyraldehyd* in einer Ausbeute von 90%. Weiterhin sind beschrieben: *Methylacrolein, Methyläthylacrolein*. Als Ausgangsstoffe werden insbesondere benutzt: *Chlormethylcarbinol, Halogen-2-butanol-4, Methyl-2-halogen-1-propanol-2, 3-Halogen-2-propanol-1, (Di-o-oxy)-halogenhexahydrobenzol*. (A. P. 2 042 225 vom 3/7. 1934, ausg. 26/5. 1936.)

NITZE.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Martin de Simo** und **Sumner H. Mc Allister**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Ketolen*. Primäre u. sekundäre Ketonalkohole werden in Ggw. eines festen Oxydationskatalysators mit



freiem O₂ behandelt. Es entstehen Diketone. Die Ausgangsstoffe sollen der allgemeinen Formel (nebenstehend) entsprechen, wobei R u. R₁ H₂, Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, heterocycl., Aralkyl-, Aryloxy- u. Aralkoxygruppe sein können. Als Katalysatoren sind z. B. geeignet CuO, Cu, Bronze, freies Cu, Ag, AgZn-Legierung, AgAs-Legierung, Au, AuAg-Legierung, Pt, Pd, Co, CoO, Ni, Ni-Oxyde, V, Vanadylsulfat, Ag-Vanadat, Al, Cd, Cr, Cr₂O₃, Sn, SnO, WO, MnO, Zn, ZnO, ZnS u. dgl. Insbesondere sind geeignet Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Se, Cu, Zn, V-Verbb. u. Gemische solcher. Nach diesem Verf. wird z. B. Dimethylketol zu *Diacetyl* verarbeitet. Ausgangsprod. können sein: Acetol, Äthylketol, Propylketol, Isopropylketol, Methyläthylketol, Isopropylmethylketol, γ -Acetopropylalkohol, α, γ -Dioxymethyläthylketon, Diacetylcarbinol, Oxydiacetyl, Benzylmethylketol, Phenylidioxyacetol, Benzoylmethylketol, Benzoylcarbinol, Phenylacetylcarbinol. (A. P. 2 043 950 vom 22/9. 1934, ausg. 9/6. 1936.)

NITZE.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., den Haag, Holland, übert. von: **Martin de Simo** und **Sumner Hatch McAllister**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Oxydation von primären und/oder sekundären Ketonalkoholen zu Polyketonen und/oder Ketonaldehyden*, indem man die Oxydation mit Hilfe von freiem O₂ (äquivalente oder geringere Mengen) in Ggw. fester Oxydationskatalysatoren (besonders Metalle der 3. Periode, wie Ti, Vd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, ihre Verbb. u. a. m.) in fl., gasförmig-fl. oder gasförmiger Phase durchführt. An Ketolen sind genannt: *Acetol, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Dimethyl-, Methyläthyl-, Isopropylmethylketol, β -Acetöthanol, -propanol, Dioxyacetol, α, δ -Dioxymethyläthylketon, Oxyacetylacetol, Diacetylcarbinol, Oxydiacetyl, Benzylketol, Benzylmethylketol, Phenylidioxyacetol, Benzoylmethylketol, Benzoylcarbinol, Phenylacetylcarbinol*. Auch heterocycl. u. substituierte Ketonalkohole sind geeignet. Man kann das Ketol z. B. im O₂-Strom in eine Kolumne, die den Katalysator enthält, dest. Nicht-umgesetztes Ketol kann durch Rückfluß kondensiert u. in das Dest.-Gefäß zurückgeleitet werden. Aus *Dimethylketol* (I) erhält man z. B. bei Verwendung eines CuO-Katalysators ein 60% der Charge enthaltendes Destillat, das aus 69% *Diacetyl*, 4% *Ketol*, 27% W. besteht, während der Rückstand 25% I, 50% *Essigsäure* u. -anhydrid, 25% *Ketolacetat* u. Kondensationsprod. enthält. (E. P. 448 313 vom 10/9. 1935, ausg. 2/7. 1936, u. F. P. 795 093 vom 18/9. 1935, ausg. 3/3. 1936. Beide A. Prior. 22/9. 1934.)

DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington. Del., übert. von: **Gilbert B. Carpenter**, Framingham, Mass., V. St. A., *Herstellung von Carbonsäuren*. CO wird mit gesätt. aliph. Alkoholen wie *Methanol* (I) oder *Propanol* oder Stoffen, die durch Hydrolyse solche Alkohole liefern, bei erhöhten Temp. u. Drucken über einem aus *Borsäure* (z. B. 7,4 Teile in h. W. gel.) u. *Phosphorsäure* (z. B. 12,6 Teile 85% ig.) gebildeten Katalysator auf akt. Kohle im wesentlichen in aliph. Säuren wie *Essigsäure* übergeführt. — Z. B. wird eine Mischung aus 80% CO u. je 5% I, W. u. H₂ bei etwa 325° u. 700 at über den genannten Katalysator geleitet. (A. P. 2 054 807 vom 6/1. 1932, ausg. 22/9. 1936.)

DOANT.

Instytut Badawczy Lasów Państwowych, Warschau, *Herstellung konzentrierter Essigsäure* aus essigsauerm W., dad. gek., daß man das saure W. auf 10–20° unter 0° abkühlt, das ausgeschiedene Eis abtrennt u. dann aus dem Konzentrat in Ggw. eines azeotrop. Mittels, z. B. Trichloräthylen, zuerst das restliche W. u. dann das azeotrop. Mittel von der konz. Essigsäure abdest. Zum Kühlen verwendet man Eis aus den vorherigen Operationen u. mischt es mit Salz. Das essigsäure W. wird dabei durch Zugabe der Rückstände nach Abtreibung des Holzspiritus aus der wss. Schicht des azeotrop. Destillats ergänzt. (Poln. P. 21 729 vom 21/7. 1934, ausg. 10/8. 1935.) KAUTZ.

Ernesto Salmoiraghi, Bologna, Italien, *Darstellung von Chloressigsäureanhydrid* (I). *Chloressigsäure* (II) bzw. deren Metallsalze werden mit Chlorierungsmitteln, wie POCl₃, COCl₂, SO₂Cl₂, C₆H₅·SO₂Cl, CH₃·C₆H₄·SO₂Cl, SCl₂, S₂Cl₂, SCl₂ + Cl₂, SO₂Cl₂ + CCl₄, COCl₂ + SO₂Cl₂, SO₃ + CCl₄, SO₂ + Cl₂, SOCl₂, in *Chloressigsäurechlorid* übergeführt, das mit einem 2. Mol. II unter Bildg. von I reagiert. I kann man zur Herst. von *Chloracetophenon* u. dgl. verwenden. (It. P. 290 541 vom 17/6. 1930.)

DONLE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **John William Croom Crawford**, Norton-on-Tees, England, *Darstellung von ungesättigten Amidin und Säuren*

bzw. *Estern*. Cyanhydrine von Ketonen der Zus. $R_1 \cdot C(O) \cdot CH \cdot (R_2) \cdot (R_3)$, worin R_1 einen organ. Rest, R_2 einen organ. Rest, H oder Halogen, R_3 einen organ. Rest, Halogen oder, wenn R_1 keine Methylgruppe ist, H bedeutet, u. worin auch R_1 u. R_3 für den Fall, daß $R_2 = H$, einen Polymethylenring bilden können (z. B. *symm.* u. *asymm.* Alkyl- u. Aralkylketone wie Diäthyl-, Methyläthyl-, Dibenzyl-, Methylbenzylketon, *symm.* Dichloraceton, Cyclohexanon (I); jedoch nicht Aceton, vgl. E. P. 405 699; C. 1934. II. 3182), die in üblicher Weise dargestellt werden, setzt man bei 80—110°, dann 140°, gegebenenfalls in Ggw. von Antipolymerisierungsmitteln, wie Cu, Cu-Bronze, S, Diphenylamin, Hydrochinon, Pyrogallol, Tannin, Resorcin, mit vorzugsweise 100%_{ig} H₂SO₄ oder mit Alkylschwefelsäuren zu Amiden von ungesätt. Säuren um. Erfolgt die Rk. in Ggw. von W. oder Alkoholen, wie A., Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Benzylalkohol (II), Cyclohexanol, Äthylenglykol (III) bzw. -monoacetat, Äthylenchlorhydrin usw., so entstehen unmittelbar die Säuren bzw. die entsprechenden Ester. Intermediär entstehen wohl Amide der Zus. $(R_1)_2(SO_3H)(H_2NOC) \cdot C \cdot CH : (R_2)(R_3)$. — Z. B. werden 198 (Teile) Methyläthylketoncyanhydrin (IV) mit einem Geh. von 93,5%_{ig} an reinem Cyanhydrin zu einer gekühlten Mischung von 294 H₂SO₄, die 0,3%_{ig} freies SO₃ enthält, u. 0,5%_{ig} Cu-Pulver gegeben. Das Rk.-Prod., eine zähe Fl., wird 1 Stde. auf 130° erhitzt, auf 80° abgekühlt, mit einer Mischung von 72 W. u. 184 absol. A. 20 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Hierbei scheidet sich oben eine aus den stereoisomeren Formen von α -Methylcrotonsäureäthylester bestehende Schicht ab. Nach der Reinigung siedet das Gemisch zwischen 146 u. 170°. Der Rückstand besteht in der Hauptsache aus α -Methylcrotonsäuren. — 396 IV werden mit 588 H₂SO₄, die 0,4%_{ig} SO₃ enthält, u. 1 Cu gemengt, die Temp. hierbei auf 75—85° gehalten, dann die M. 1 Stde. auf 130° erhitzt, hierauf auf 60° abgekühlt. Das Prod. enthält 33,5%_{ig} Pentensäureamide, was einer Umsetzung von 88,8%_{ig} des Cyanhydrins entspricht. Man erhitzt mit 144 W. u. 256 Methanol (V) 15 Stdn. am Rückfluß, gießt in W., trennt die oben befindliche Schicht, die zu 86,4%_{ig} aus Methylestern von Pentensäuren u. zu 8%_{ig} aus den Säuren selbst besteht, ab. Man gewinnt hieraus eine Fraktion vom Kp. 125—129,5°, die in der Hauptsache aus α -Äthylacrylsäuremethylester, u. eine Fraktion vom Kp. 129,5—141,5°, die aus einem Gemenge von Angelica- u. Tiglinsäuremethylester besteht. — Aus Methylisobutylketoncyanhydrin α -Methyl- β -isopropylacrylamid, F. 82—84°, Kp._{3,5} 110—120°, u. α -Methyl- β -isopropylacrylsäuremethylester, Kp. 46—49°. — Aus Chloracetoncyanhydrin u. V α -Methyl- β -chloracrylsäuremethylester, Kp. 155—160°. — Aus dem Cyanhydrin von I mit W. bzw. V über das Cyclohexencarbonsäureamid Cyclohexen-1-carbonsäure, Kp.₁₃ 140—142°, bzw. deren Methyl ester, Kp.₁₇ 77—79°, D.₂₀ 1,0307, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4750$. — Aus Acetphenoncyanhydrin Atropasäure u. deren Äthylester, Kp.₁₃ 115—134°. — Aus Methyl-n.-hexylketoncyanhydrin u. V über α -Methyl- β -n.-amylacrylsäureamid, Kp.₁₅ 158 bis 164°, α -Methyl- β -n.-amylacrylsäuremethylester, Kp.₁₇ 96°. — Aus α -Methylcrotonsäure, H₂SO₄ u. III α -Methylcrotonsäureglykolester, Kp.₂₀ 150—170°. — Aus II u. IV α -Methylcrotonsäurebenzylester, Kp.₁₇ 160—180°. (E. P. 446 908 vom 7/11. 1934, ausg. 4/6. 1936.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Delaware, übert. von: Edward J. Pranke, Great Barrington, Mass., V. St. A., Herstellung von weißem Alkalicyanid. Das vom W. befreite Rohcyanid wird zunächst auf etwa 1200° erhitzt. Die Schmelze wird alsdann verhältnismäßig langsam (200—400° je Min.) auf eine Temp. abgekühlt, die zwar nahe dem F., aber noch oberhalb desselben (für NaCN 563° u. für KCN 635°) liegt. Anschließend wird auf gewöhnliche Temp. heruntergekühlt. — Hierzu vgl. z. B. A. P. 2 029 826; C. 1936. I. 3729. (A. P. 2 055 136 vom 18/7. 1933, ausg. 22/9. 1936. Can. Prior. 10/4. 1933.) DREWS.

Atmospheric Nitrogen Corp., New York, übert. von: Charles K. Lawrence, Syracuse, N. Y., und Herman A. Beekhuis jr., Petersburg, Va., V. St. A., Herstellung von Harnstoff (I) und Stickstoffoxyden. Fl. NH₃ u. fl. CO₂ werden bei erhöhten Temp. (150—200°) u. Drucken (100—300 at) zu einer Mischung von I, NH₃, CO₂ u. W. umgesetzt. Aus dem Rk.-Prod. werden NH₃ u. CO₂ abgetrennt u. zusammen mit O₂ bei erhöhter Temp. über einem Oxydationskatalysator in N-Oxyde übergeführt. — Zeichnung. (A. P. 2 046 827 vom 9/8. 1933, ausg. 7/7. 1936.) DONLE.

Alfons Zieren, Belgien, Herstellung von Harnstoff aus Kohlenoxysulfid und Ammoniak. Die Ausgangsstoffe werden gasförmig, einzeln oder gemischt, in stöchiometr. Mengen ununterbrochen in geschmolzenen Harnstoff (I), dem den F. herabsetzende Stoffe oder Katalysatoren zugesetzt sein können, eingeleitet u. entsprechende Mengen I

gleichzeitig abgezogen. Dabei arbeitet man unter Druck, z. B. bei 10—50 at, bei guter Durchmischung. (F. P. 803 141 vom 11/6. 1935, ausg. 23/9. 1936.) DONAT.

Sharples Solvents Corp., Philadelphia, Pa., übert. von: **Charles A. Thomas**, Wayne, Pa., V. St. A., *Herstellung von Arylverbindungen mit aliphatischer Seitenkette aus acht und mehr C-Atomen*. Entsprechende Paraffinverb. werden in nichtmetall. Vorr. teilweise chloriert, gebildetes Alkylchlorid zum größten Teil nach Zusatz von etwas Eisenchlorid durch Erwärmen am Rückfluß in entsprechendes Olefin übergeführt u. im abgekühlten Gemisch mit einer Arylverb. kondensiert. Nicht umgesetzte Arylverb. wird durch W.-Dampfdest., nicht umgesetzte Paraffinverb. mittels Vakuumdest. entfernt. — 1000 g eines hauptsächlich Dodecan enthaltenden KW-stoffgemischs werden chloriert, bis eine Gewichtszunahme um 70 g erfolgt ist, bzw. 35% des KW-stoffs in das Monochlorid übergeführt sind, u. mit 5 g Eisenchlorid 1 Stde. am Rückfluß behandelt. Nach dem Erkalten werden 3 l Bzl. u. unter Umrühren 75 g AlCl₃ zugesetzt u. 15 Min. auf 45° erwärmt. Nach Zusatz von W. wird mit W.-Dampf nichtverändertes Bzl. abgetrieben u. durch Vakuumdest. 630 g nichtveränderter Ausgangsstoff u. 220 g eines hauptsächlich aus *Lauryl-Bzl.* bestehenden Gemischs (sd. zwischen 185—210°) erhalten. (A. P. 1 995 827 vom 28/8. 1933, ausg. 26/3. 1935.) GANZLIN.

S. A. Busse, U. S. S. R., *Darstellung von Aminooxyphenylarsinsäure*. Nitrooxyphenylarsinsäure wird mit HCl u. Eisenspänen in Ggw. von Arsen- oder Arsenigersäure reduziert. — Eine Mischung aus 2 kg Nitro-3-oxy-4-phenylarsinsäure, 6 l W., 6 l HCl (D. 1,19) u. 100 g As₂O₃ wird nach Zusatz von 2 kg Eisenspäne auf 70—75° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 80%. (Russ. P. 47 299 vom 15/7. 1935, ausg. 3/6. 1936.) RICHTER.

Van Ameringen-Haebler, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Ernst T. Theimer**, Newark, N. J., V. St. A., *Herstellen von Alkoholen* durch Kondensation von *Alkylenoxyden* oder solche ergebenden Verb., gel. in dem KW-stoff oder in einem inerten Lösungsm., mit *KW-stoffen* oder deren Substitutionsprod. in Ggw. eines wasserfreien *Metallsalzes* (AlCl₃, FeCl₃ oder BF₃) suspendiert in dem KW-stoff oder einem inerten Lösungsm. Der KW-stoff soll in einer größeren Menge als das Alkylenoxyd angewandt werden (10:1). Es werden hergestellt: *β-Phenyläthylalkohol* aus Bzl. (I) u. Äthylenoxyd. *Hydratropaalkohol* aus I u. Propylenoxyd. (A. P. 2 047 396 vom 29/8. 1933, ausg. 14/7. 1936.) KÖNIG.

Calco Chemical Co. Inc., Bound Brook, N. J., übert. von: **Kenneth H. Klipstein**, Short Hills, und **Arthur A. Ticknor**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Reinigen von Alkoholen*. Die Alkohole (*Phenyläthylalkohol*) löst man in einem reinen Lösungsm., wie Bzl., Toluol oder andere organ. Lösungsm., u. bildet in der Lsg. einen *Halbester* der *Phthal-* oder einer anderen mehrbas. Säure, wie *Oxal-*, *Malein-*, *Fumar-*, *Bernstein-*, *Adipin-* u. dgl. Säure, der dann als *unl. Salz*, z. B. mittels NH₃ eines eines *Amins* ausgefällt wird. Diese Rkk. müssen in wasserfreiem Medium durchgeführt werden. Das Salz wird hydrolysiert (wss. Alkali) u. im Vakuum der Alkohol mittels Dest. gewonnen. Man kann auch die *Anhydride* der Säuren verwenden. (A. P. 2 052 881 vom 18/5. 1935, ausg. 1/9. 1936.) KÖNIG.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Berlin-Grünau, *Herstellung von Phthalsäurediäthylamid*. Vgl. F. P. 785 428; C. 1935. II. 3441. Nachzutragen ist, daß die Umsetzung in wss. Lsg., vorteilhaft mit 4 Mol Diäthylamin, von denen 2 durch entsprechende Mengen Alkalihydroxyd oder -carbonat ersetzt sein können, auf 1 Mol Phthaloylchlorid, vorgenommen wird. (Schwz. P. 184 421 vom 7/2. 1935, ausg. 17/8. 1936.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Melvin A. Dietrich**, Wilmington, Del., und **Carl S. Marvel**, Urbana, Ill., V. St. A., *Herstellung von Phthalidhalogeniden*. *Phthaloylchlorid* (I) wird mit *Phthalid* (II) oder substituiertem II bis zur Bldg. der theoret. Menge Phthalsäureanhydrid, z. B. auf 120—150° während etwa 3—5 Stdn. u. zwar in Ggw. von Chloriden mehrwertiger Metalle wie ZnCl₂ erhitzt, worauf das gebildete Phthalidhalogenid durch Filtrieren u. Dest. abgetrennt werden kann. — 45 Teile II ergeben mit 70 I u. 1 ZnCl₂ 35 *Phthalidchlorid* vom Kp.₂ 107°. Kp.₅ 114—115°, np²⁰ = 1,578. In ähnlicher Weise erhält man *Hexahydrophthalidchlorid*, Kp.₂ 91°, oder *5-Nitrophthalidchlorid*, F. 118—120°. Aus *Lactonen* von *Oxy-säuren* entstehen die entsprechenden *Chloride*. Auch I kann substituiert sein. (A. P. 2 053 269 vom 19/3. 1935, ausg. 8/9. 1936.) DONAT.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, übert. von: **Thomas S. Carswell**, Kirkwood, Mo., *Trennung von Cyclohexanol-Cyclohexanongemischen* durch fraktionierte Dest.

dieser bei absol. Druck von weniger als 100 mm, vorzugsweise bei einem Druck von etwa 30 mm. Bei letztangeführtem Druck beträgt der Unterschied zwischen den Kpp. von Cyclohexanon (I) u. Cyclohexanol (II) ca. 20°. Das Verf. kann auch zur Trennung der Gemische der Homologen von I u. II, z. B. zur Trennung der Methylverb., angewendet werden. (A. P. 2 042 332 vom 1/2. 1934, ausg. 26/5. 1936.) GANTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Diamiden und Imiden von Carbonsäuren*. 1 Grammol. einer polycycl. Verb. mit mindestens einem arom. Kern wird mit mindestens 2 Grammol. eines *Carbaminsäurechlorids* (I) u. wenigstens 2 Grammol. eines wasserfreien FRIEDEL-CRAFTS-Kondensationsmittels behandelt. — 154 Teile *Diphenyl* werden mit 640 der Mol.-Verb. aus 37,5% I u. 62,5% AlCl₃ u. 300 Dichlorbenzol bis zum Aufhören der HCl-Entw. auf 60—140° erhitzt u. in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus dem erhaltenen 4,4'-*Diphenyldicarbonsäureamid* kann man die freie Säure herstellen. Entsprechende Verb. erhält man aus *Pyren* (*Dicarbonsäurediamid* nadelförmige Krystalle), *Fluoren* (*Diamid* F. 292°), *Acenaphthen* (5,6-*Dicarbonsäureimid* u. freie Säure), *Stilben* (*Diamid* F. 322—323°, freie Säure), *Diphenyloxyd* (*Diamid* F. 307—308°, freie Säure daraus), *Chrysen* (*Diamid*, Krystalle aus Eg.), *Carbazol* (*Diamid*) u. *Fluoranthen* (*Diamid*) sowie *Brasan*. (F. P. 803 257 vom 6/3. 1936, ausg. 26/9. 1936. D. Prior. 9/3. 1935.) DONAT.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Werner M. Lauter**, Cuyahoga Falls, Oh., V. St. A., *Herstellung von sekundären aromatischen Aninen*. Primäre arom. Amine werden mit Phenolen in Ggw. von wasserabspaltenden Mitteln umgesetzt. Z. B. erhitzt man 1,5 Moll. *β-Naphthol*, 1,5 Moll. *Anilin* u. 0,5 Mol. KHSO₄ 3 Stdn. auf 180—190°, wobei man das Rk.-W. entweichen läßt. Man erhält *Phenyl-β-naphthylamin* (F. 108°). In ähnlicher Weise lassen sich *p-Tolyl-β-naphthylamin* (F. 103°), *o-Tolyl-β-naphthylamin*, *β,β-Dinaphthylamin* (F. 171—172°), *Diphenyl-p-phenylendiamin*, *Cyclohexyl-β-naphthylamin* (F. 74°), *Furfuryl-β-naphthylamin* (Kp.₄₂₋₄₅ 162—168°) u. *p-Oxydiphenylamin* (F. 70°) herstellen. Statt KHSO₄ können NaH₂PO₄·H₂O, H₃BO₃, Pyrosulfate oder saure Oxalate verwendet werden. (A. P. 2 028 074 vom 9/6. 1932, ausg. 14/1. 1936.) NOUVEL.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, N. Y., übert. von: **William J. Cotton**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 1-Naphthol*. Bei dem Verf. des A. P. 1 962 137; C. 1935. I. 793 werden die Rk.-Zeiten abgekürzt. Man trägt 500 g Naphthalin innerhalb 3 Stdn. bei 20—25° in 200 g 100°/ig. H₂SO₄ ein, hält 10 Stdn. bei dieser Temp., filtriert durch ein Vakuumfilter, wobei die Verunreinigungen ins Filtrat gehen, löst den Rückstand in 3000 g W., führt die Sulfonsäure in das Na-Salz über u. verschm. dieses mit Alkali. (A. P. 2 025 197 vom 11/6. 1934, ausg. 24/12. 1935.) NOUV.

S. W. Bogdanow, U. S. S. R., *Darstellung von 2-Naphthol-1-sulfonsäure* (I). *β-Naphthol* (II) wird in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von Schwermetalloxyden, wie CuO oder MnO₂, mit Schwefligsauren Salzen sulfoniert. — In einem Autoklaven wird eine Mischung aus 29 (Teilen) II, 65 Na₂SO₃, 42 CuO u. 500 W auf 110—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rk.-Prod. filtriert u. das Filtrat mit 29 konz. HCl versetzt. Das hierbei abgeschiedene Dinaphthol wird abfiltriert u. das Filtrat eingengt. Das abgeschiedene Na-Salz der I wird von der Mutterlauge abgetrennt u. gewaschen. Ausbeute 32 Teile. (Russ. P. 47 698 vom 13/6. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Raymond J. Sobatzki**, Philadelphia, Pa., und **John C. Kinahan**, Milwaukee, Wis., *Herstellung von Dimethoxydibenzanthron* (I) durch Methylierung von *Dioxydibenzanthron* (II) in Nitrobenzol (III) mittels Dimethylsulfat (IV) in Ggw. eines Amins. Als Amine kommen z. B. in Betracht: Methylanilin, Dimethylanilin, Athylanilin, Diphenylamin, Pyridin, *α*-Picolin, Chinolin, Diamylamin, Triamylamin, Triäthanolamin etc. Die Amine werden in Mengen von 1—32%, bezogen auf das zu methylierende II, angewendet. Z. B. werden 25 (Teile) II, erhalten nach Beispiel 1 des A. P. 1 866 501, in 250 konz. H₂SO₄ suspendiert oder gel. u. die M. in 2000 k. W. gegossen u. nach Hinzufügen von 25 40°/ig. Disulfitslg. gekocht. Die Suspension wird filtriert u. der Nd. säurefrei gewaschen. Der Filterkuchen wird sodann mit 375 III, 1,5 Methylanilin u. 67 15°/ig. Na₂CO₃-Lsg. erhitzt, bis die Temp. annähernd 150° erreicht hat u. zwar unter Rückfluß des III u. Abdest. des W. Nach Abkühlen der M. u. Hinzugeben von 45 Na₂CO₃ wird die Temp. wieder auf 160° gebracht, sodann werden 30 IV langsam zuge tropft u. die Temp. bei 160—165° gehalten, bis die Rk. beendet ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert u. der Nd., nachdem er mit III gewaschen worden ist, zwecks Entfernung des

III der W.-Dampfdest. unterworfen. Das gewonnene Prod. besteht aus I. In weiteren Beispielen wird die Methylierung in Ggw. von Pyridin resp. Anilin vorgenommen. An Stelle von III kann o-Nitrotoluol als Lösungsm. angewendet werden. (A. P. 2 042 414 vom 14/12. 1934, ausg. 26/5. 1936.) GANTE.

Carl Gunnar Skogh, Schweden, Herstellung von Furfurol. Eichenspäne werden mit W. 22 Stdn. bei 95—100° gewaschen u. dann im Autoklaven mit Dampf 4—5 Stdn. unter 6—6,5 at Druck auf 160—165° erhitzt. Aus den Dämpfen wird Furfurol in üblicher Weise gewonnen. Man kann das Waschen auch 5 Stdn. bei 50—100° u. 30 Min. über 100°, jedoch nicht über 3 at Druck vornehmen. (F. P. 794 096 vom 22/5. 1935, ausg. 7/2. 1936.) NOUVEL.

Coffarom Aktiengesellschaft, Glarus, Schweiz, Herstellung von Mercaptenen der Furfurylreihe, dad. gek., daß man 1. das betreffende Disulfid mit einem sauren, neutralen oder alkal. Red.-Mittel behandelt u. 2. das Furfurol mit Alkalisulfhydrat, alkal. Erden oder Ammonsulfhydrat oder entsprechenden Sulfiden in Disulfid verwandelt, u. dieses ohne abzutrennen mit sauren, neutralen oder alkal. Red.-Mitteln behandelt. Auf diese Weise wurde aus α -Methylfurfuryldisulfid eine farblose Fl. vom Kp.₁₃ 61—62°, aus α -Oxymethylfurfuryldisulfid ein dickfl. Öl vom Kp.₂ 106°, u. aus Methoxymethylfurfuryldisulfid (36—37°) ein farbloses dünnfl. Öl vom Kp. 78—80° erhalten. (Tschechosl. P. 51 499 vom 24/10. 1927, ausg. 25/5. 1935.) KAUTZ.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: Jan Teppema, Cuyahoga Falls, Oh., V. St. A., Thiazolderivate. (Vgl. Can. P. 359473; C. 1936. II. 2798.) Nachzutragen: Prod. aus 1-Chlor-5-nitrobenzothiazol (I) u. diäthylthiocarbaminsaurem Na hat F. 120 bis 122°, — aus 1-Chlorbenzothiazol u. dibenzylthiocarbaminsaurem Na (II) ist ölig, — aus I u. Pentamethylen-Na-dithiocarbamat, F. 151—155°, — aus I u. II F. 141—142°. — Genannt ferner: 1-Dimethylthiocarbamyl-5-nitrobenzothiazol, F. 203—204°, entsprechende 1-Dibutylverb., rotes Öl, 1-Cyclohexylverb., 1-N-Butylverb., 1-N-Äthylcyclohexylverb., F. 146—147°, 1-Dicyclohexylverb., F. 188—189°, 1-Di- α -furfurylverb., F. 93 bis 95°, 1-Ditetrahydro- α -furfurylverb., F. 116—118°. (A. P. 2 054 453 vom 29/9. 1933, ausg. 15/9. 1936.) ALTPETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Herbert A. Lubs und Arthur L. Fox, Wilmington, Del., V. St. A., ar-Tetrahydronaphthothiazole erhält man, wenn man ar-Tetrahydronaphthylthioharnstoffe (aus ar-Tetrahydronaphthylaminen u. Alkali-thiocyanaten in Ggw. eines Salzes einer starken, nichtoxydierenden Mineralsäure) mit ringschließenden Mitteln (Br₂, Cl₂, SCl₂, SBr₂, SO₂Cl₂, SO₂Br₂ usw.) behandelt oder (SCN)₂ auf Tetrahydronaphthylamine einwirken läßt. — 20,6 (Teile) ar-Tetrahydro- β -naphthylthioharnstoff, in 100 Chlorbenzol (I) gel., werden mit einer Mischung von 7,5 SO₂Cl₂ u. 1,3 Br₂ in 30 I tropfenweise versetzt; gelber, körniger Nd., Gemisch aus Hydrochlorid u. Hydrobromid von ar-Tetrahydronaphthothiazol, hieraus mit NH₃ freie Base, F. 202—202,3°. Der Thiazolring befindet sich wahrscheinlich in 1,2-Stellung zum hydrierten Bzl.-Ring. — Aus ar-Tetrahydro- α -naphthylthioharnstoff erhält man ein entsprechendes Thiazol. — Verwendung z. B. als Farbstoffzwischenprodd. u. Insekticide. (A. P. 2 055 609 vom 3/11. 1934, ausg. 29/9. 1936.) DONLE.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

N. A. Krotowa, Zur Theorie des substantiven Färbens. II. Teil. Einfluß von Kationen verschiedener Valenz auf den Dispersionsgrad substantiver Farbstoffe und deren Adsorption durch die Baumwollfaser. (I. vgl. C. 1935. I. 681.) Der Einfluß größerer Elektrolytkonz. auf die Größe der Lichtstreuung u. den Extinktionskoeff. der kolloidalen Lsgg. von Anilreinblau H, Kongorot, Benzopurpurin AT 10 B u. Geranin G wird nephelometr. (Nephelometer Zeiss) u. spektrophotometr. (HILGER-NUTTING-Spektrograph) bestimmt. Die Lichtstreuung der Lsgg. wächst mit der Elektrolytkonz. Kationen verschiedener Wertigkeit (Na, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺) erniedrigen den aus den nephelometr. Messungen bestimmten Dispersionsgrad nach der Regel von SCHULTZE. Für das groberdisperse Benzopurpurin treten Abweichungen auf, die sich auf die Überschreitung des Gültigkeitsbereiches der RAYLEIGHschen Gleichung zurückführen lassen. Die Maxima der spektrophotometr. Kurven werden durch Elektrolytzusatz nicht verschoben, sondern nur erniedrigt. Die Adsorption der Farbstofflsgg. an Baumwollfaser wächst im Gebiet derjenigen Elektrolytkonz., die eine starke Herabsetzung des ζ -Potentials, aber noch keine wesentlichen Änderungen des Dispersitätsgrades hervorrufen, die weitere Verringerung des Dispersitätsgrades wirkt von einem bestimmten

Elektrolytgeh. ab vermindern auf die Adsorption. (Kolloid-Z. 72. 345—53. Sept. 1935. Moskau, Inst. f. Lederforschung. Phys. Chem. Lab.) HUTH.

H. Günther, Zur Beurteilung der Kupferempfindlichkeit von Farbstoffen. Bei Prüfung der Cu-Empfindlichkeit von Wollfarbstoffen ist das Verhältnis der kupfernen Färbekesseloberfläche zur Menge der Wolle u. die Farbtiefe zu berücksichtigen: helle Färbungen sind meist gefährdeter als dunkle. Als Gegenmittel bewährt sich Rhodanmon, welches Cu-Spuren in unl. Cu(CNS) überführt oder Na-Phosphat. (Dtsch. Färber-Ztg. 72. 497—98. 18/10. 1936.) FRIEDEMANN.

—, Das Färben der Baumwolle. Substantive Farbstoffe. Allgemeine Besprechung der prakt. Baumwollfärberei. Behandelt werden die substantiven Farbstoffe, insbesondere die Siriuslichtfarbstoffe, die bas., Schwefel-, Küpen- u. Naphthol AS-Farbstoffe, sowie Türkischrot u. Anilinschwarz. (Z. ges. Textilind. 39. 551—52. 561—64. 574—77. 30/9. 1936.) FRIEDEMANN.

—, Das Färben von Modetönen auf Wollstoffe. Färben mit gut egalisierenden, gut lichteichten Farbstoffen in einem mit H_2SO_4 u. Na_2SO_4 besetzten Bade, in das man bei niedriger Temp. eingeht, um dann langsam zum Kochen zu treiben. Geeignete Farbstoffe sind: Echtlchtgelb EGG u. G; Echtlchtorange G; Guineaechtrot BL; Alizarindirektblau AGG u. AR; Alizarincyanol BE. (Z. ges. Textilind. 39. 573—74. 30/9. 1936.) FRIEDEMANN.

Konzack, Das Färben von Damenkleiderstoffen aus Wolle-Zellwolle. Prakt. Ratschläge unter besonderer Berücksichtigung der neuen Halbwollechtfarbstoffe der I. G. (Z. ges. Textilind. 39. 561. 23/9. 1936.) FRIEDEMANN.

W. Larjuschkina, Variamin beim Färben und Druck. Über die günstigsten Färbbedingungen mit Variaminblau W, auch kombiniert mit Naphthol AS, wobei zum Färben u. Drucken die gleichen Vorschriften anwendbar sind. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitscheskoi Chimii] 1. 491—92. April 1936.) HANNS SCHMIDT.

—, Neue Farbstoffe und Musterkarten. Rapidogenschwarzbraun T der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. wird mit Solentwickler GA, Monopolbrillantöl u. NaOH-Lsg. gel., auf Kunstseide erhält man die vollsten u. glattesten Drucke, wenn man Harnstoff u. Glycerin A statt Solentwickler GA verwendet. Man erhält schöne, tiefe Schwarzbraundrucke, die in mittleren bis satten Farbtonen sehr gute Licht- sowie gute Wasch- u. Cl-Echtheit besitzen. Zur Entw. der Drucke eignet sich das Säuredampfverf. besonders gut. Als Dunkelbraun bietet der Farbstoff nur für den Direktdruck Interesse, auch neben anderen Rapidogen- u. sonstigen Begleitfarbstoffen, wie Indigosolen. Rapidogenschwarzbraun ITR besitzt höhere Echtheitseigg. als die T-Marke, die damit erzeugten Dunkelbraundrucke dürfen von einer Mindesttiefe ab mit dem Indanthrenetikett ausgezeichnet werden. Der Farbstoff wird unter Mitverwendung von Harnstoff u. Glycerin A mit Monopolbrillantöl, NaOH-Lsg. u. k. W. gel. u. nach dem Säuredampf-, Rollenkasten- oder Trockentrommelverf. entwickelt, die Drucke sind etwas rotstichiger als die mit der T-Marke hergestellten, in mittleren bis satten Tönen ist die Wasch- u. Cl-Echtheit gut u. die Lichtechtheit gut bis vorzüglich. Der Farbstoff bietet für den Direktdruck auch neben anderen Rapidogenfarbstoffen u. z. B. Indigosolen Interesse. Rapidogenschwarz IT gibt volle Schwarzöne von vorzüglicher Licht-, sehr guter Wasch- u. guter Cl-Echtheit, ferner auch schöne Grau- u. Grauschwarzöne, deren Lichtechtheit aber geringer ist. Er dient in erster Linie zur Herst. gewöhnlicher Kattundruck- sowie kunstseidener Modeartikel u. ist nach allen gewöhnlichen Drucktechniken anwendbar. Rapidogengoldorange IGG liefert ein sattes klares Goldorange, die Drucke besitzen in mittleren bis tiefen Tönen vorzügliche Licht- sowie sehr gute Wasch- u. Cl-Echtheit, in hellen Drucken ist die Lichtechtheit geringer. Für Markisenstoffe kommt der Farbstoff nicht in Betracht, außer für Direktdruck kann er für den Reservedruck unter Anilinschwarz u. Indigosolen Verwendung finden. Indanthrenorange RR Plv. fein für Färbung liefert auf pflanzlichen Fasern u. Kunstseide vorzüglich lichteichte Färbungen, wie sie in diesem Farbton bisher nicht erreicht werden konnten, der Farbstoff ist daher auch für Vorhangs- u. Dekorationsstoffe bestens geeignet. Er ist weiter wertvoll für ausgesprochene Waschartikel, widersteht dem Buntbleichprozeß, ist gut l., verküpt sich sehr leicht u. egalisiert gut. Auf Baumwolle-Viscose-seidemischgeweben erhält man tongleiche Färbungen, beim Färben unerschwert Seide ist die Laugenmenge im Färbebad möglichst niedrig zu halten. Indanthren gelb 6 GD Suprafix Pulver hat die dreifache Stärke der Suprafixteigmarke, stimmt aber in Farbton, Echtheit u. Anwendung mit ihr überein, es wird nach dem K_2CO_3 -Rongalitverf. ohne Glycerin A oder Solutionssalz B neu u. ohne Vorred. gedruckt, die Fixier-

geschwindigkeit wird als sehr hoch bezeichnet. — *Brillantlizarinreinblau BS (pat.)* der CHEM. FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, dient für die Kammzug-, Kammgarn- u. Strangfärberei, zum Färben seewasserechter Strickgarne, von Besatztuchen u. für echtere Stückfärbungen. Auch für Naturseide ist es verwendbar. *Xylenbrillantcyanin G* u. *6 B* sind Cr-beständige Säurefarbstoffe für lose Wolle, Kammzug, Garn- u. Stückfärberei u. besonders seewasserechte Strickgarne, auch für Naturseide in Strang u. Stück verwendbar. Gefärbt wird aus essigsaurer oder neutraler Flotte. *Omegachrom-echtgrün G pat.* u. *Alizarinchromgrün SNN pat.* haben ausgezeichnete Echtheitseigg. u. sehr schöne Abendfarbe, verwendet werden sie für lose Wolle, Kammzug, Garn u. den Vigoureuxdruck. *Omegachromechtgrün G* kann nach dem Nachchromier-, Monochrom- u. nach dem ME-Verf. gefärbt werden, Alizarinchromgrün SNN nur nach dem Nachchromiervorf. Ein lebhafter reiner Direktfarbstoff für die gesamte Baumwoll- u. Kunstseidefärberei sowie für Baumwolle-Kunstseidemischungen ist *Solarbrillantrot R „Typ ACS“*, Effekte aus Acetatseide bleiben rein weiß, beim Färben im neutralen Bade wird auch Naturseide reserviert. Ein neuer Direktfarbstoff von ausgezeichnetem Egalisiervermögen, sehr guter Hitzebeständigkeit u. guter Wasch- u. Schweißechtheit ist *Trisulfonbraun 3 R*, angewendet wird er für die Strang- u. Stückfärberei sowie das Färben von Strümpfen aus Baumwolle u. Kunstseide. Nachkupfern erhöht die Wasch-, W. u. Lichtechtheit, Nachchromieren die Wasch- u. W.-Echtheit. (Mh. Seide Kunstseide 41. 434—38. Okt. 1936.) SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Netz-usw.-mittel*. Man läßt auf Amide höhermolekularer aliph. Carbonsäuren HCHO in Ggw. von SO₂ wirken. — Z. B. 40 *Oleinsäureamid* in 200 Pyridin lösen, 20 *Paraformaldehyd (I)* zusetzen, auf 100° heizen, unter Rühren u. Rückfluß SO₂ einleiten, bis eine Probe mit W. eine trübe Lsg. bildet (2 Stdn.). — Ebenso 25 *Palmitinsäuremethylemid* verarbeiten. — 100 *Laurinsäureamid* in 100 *Triäthylamin*, dazu 40 I, bei 90° 3—4 Stdn. SO₂ einleiten. — 1000 einer 31%ig. wss. Lsg. von CH₂NH₂ in 1000 HCHO-Lsg. 30%ig. eintragen, SO₂ bis zur Sättigung einleiten (etwa 750), 4000 einer 50%ig. (CH₃)₃N-Lsg. zusetzen u. dann bei 5—10° 2500 *Oleylchlorid*. (F. P. 799 093 vom 13/12. 1935, ausg. 5/6. 1936.) ALTPETER.

Swann Research Inc., Alabama, übert. von: **Foster Dee Snell**, Brooklyn, N. Y., und **Henry V. Moss**, St. Louis, Mo., *Netz- und Emulgiermittel*. 670 (pounds) *Na-Metasilicat*, Na₂SiO₃·6 H₂O werden durch ein 20-Maschensieb getrieben u. mit 180 NaOH (76% Na₂O-Geh.) gleicher Feinheit gemischt, wobei die Temp. unter 60° gehalten wird. Der M. kann man 100 Soda u. 50 Na₃PO₄ zumischen u. sie dann mit 0,1% Ölsäure besprühen, so daß sie weniger hygroskop. wird. Das Prod. erhöht die Netzwrkg. z. B. von Seifenlsgg. u. ist in der Wäscherei von Textilien brauchbar. (A. P. 2 046 192 vom 10/4. 1931, ausg. 30/6. 1936.) ALTPETER.

Heinz Hunsdiecker und Egon Vogt, Köln, *Netz-, Wasch- und Emulgiermittel*, besonders für Textilzwecke, bestehend aus den Salzen S-aryl- bzw. alkylsubstituierter Isothioharnstoffe, besonders den Halogeniden. Die Verbb. haben die allgemeine Zus. [NH₂·C(SR):NH] hlg, worin R substituiertes oder nichtsubstituieretes Alkyl- oder Arylrest. Genannt sind: *S-Dodecylisothioharnstoffchlorid*, *S-Tetradecyl-* u. *S-Hexadecylisothioharnstoff*, ferner Verbb. der Zus. [NH₂·C(S·CH₂·CH₂·O·C₁₉H₂₅):NH]Ac; [NH₂·C(S·CH₂·CH₂·OOC·C₁₁H₂₃):NH]Ac; [NH₂·C(S·CH₂·COO·C₁₀H₂₁):NH]Ac; NH₂·C(S·C₆H₇·ortho NH₂·para NH·CO·C₆H₁₃):NH]Ac (Ac = Säurerest). Die Amino- u. Imino-H-atome können außerdem durch beliebige organ. Reste substituiert sein. (A. P. 2 051 947 vom 12/12. 1933, ausg. 25/8. 1936. D. Prior. 14/12. 1932.) DONLE.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Netz-, Reinigungs- und Emulgiermittel*, bestehend aus Sulfonsäureamiden, die am N durch einen höhermolekularen aliph. oder cycloaliph. Rest u. in der sauren Gruppe durch wenigstens eine freie Sulfonsäuregruppe substituiert sind. — 20 (Teile) *β-Chloräthan-α-sulfonsäure-N-dodecylamid* in 30 A. gel. werden mit einer Suspension von 20 Na₂SO₃ in 10—50%ig. A. 2 bis 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren u. Eindampfen der alkoh. Lsg. wird das Na-Salz des *Athan-α-sulfonsäure-β-sulfonsäuredodecylamids* erhalten. Es löst sich leicht in W. — 30 (Teile) *3-Nitro-4-chlorbenzol-1-sulfonsäure-N-dodecylamid* in 300 A. u. W. gel. werden mit 24 Na₂SO₃ unter Rückfluß gekocht. Dabei entsteht das Na-Salz des *3-Nitro-4-sulfobenzol-1-sulfonsäure-N-dodecylamids*. — 20 (Teile) *3-Nitro-4-chlorbenzol-1-sulfonsäure-N-dodecylamid* werden mit 8 *Aminoäthansulfonsäure* u. 7 *Dimethylanilin* nach Zugabe von 400 40%ig. A. bei 160—170° erhitzt. Dabei ent-

steht eine Verb. der Formel $C_{12}H_{25} \cdot NH \cdot SO_3 \cdot C_6H_5 \cdot (NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot SO_3Na$.
(E. P. 436 862 vom 11/4. 1934, ausg. 14/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Capillaraktive Mittel* für Netz-, Wasch-, Reinigung-, Emulgier- usw. zwecke, bestehend aus ganz oder teilweise hydrierten organ. Oxy- oder Aminoverbb., die wenigstens 12 C-Atome u. 2 C-Ringe enthalten u. in den OH- oder Aminogruppen durch l. machende Gruppen substituiert sind. — Man löst 1300 (Teile) *Perhydro-p-benzylphenol* (I) in 92 Na u. 2000 CH_3OH , dest. den CH_3OH ab u. verrührt die M. mit 1000 Dekahydronaphthalin bei 120°, wobei man 190 $ClCH_2COOH$ zutropft. Die M. wird in W. gegossen, die Lsg. angesäuert; das Prod. ist ölig. SZ. 216. Ähnlich kann man umsetzen: *p-Benzylphenol*, *Cyclohexylphenol*, *Cyclohexylidencyclohexanon*, *Perhydrodioxydiphenylmethan*, *Benzoyl-o-kresol*, *p-Phenylpropionyl-o-kresol*, *Isopropylbenzodioxynaphthole*, soweit sie alle perhydriert sind, ferner *Perhydromenaphthylkresol*. — Die Verb. werden mit geeigneten Stoffen gemischt, z. B. Seife mit 38% Fettgeh. u. 5% I. — 75 Glycerin (20% ig), 1½ K-Stearat auf 70 bis 80° erwärmen, dazu 12 *Glycerinmonododecyläther* u. 12 *Perhydro-α-naphthylmethylphenol*. — 3 Carnaubawachs, 6 Ozokerit, 21 Paraffin (F. 50—52°) mit 8 *Perhydro-α-naphthylmethylkresol* u. 8 *Perhydro-γ-phenylpropylkresol* bei 80—90° verschmelzen, 35 Lackbenzin darin verteilen, nochmals auf 80° erwärmen, vorsichtig mit 80° w. Lsg. von 1 Teil Oleinsäureester der α-Oxyäthan-β-sulfonsäure (Na-Salz) in 39 W. vermischen, Emulsion auf 50—55° kühlen, in Gefäße füllen. (E. P. 446 498 vom 25/9. 1934, ausg. 28/5. 1936. F. P. 798 263 vom 15/10. 1935, ausg. 13/5. 1936. D. Prior. 30/10., 8/11. u. 6/12. 1934.) ALTETER.

Aceta G. m. b. H., Deutschland, *Verbessern der Affinität von natürlichen oder synthetischen Stoffen*, insbesondere für die Färberei, durch Behandeln mit Estern anorgan. Säuren. Z. B. 1,7 (Teile) Wolle bei 80° 14 Stdn. mit 1/2 C_2H_5Br -Dampf in 1000 Luft mit 75% relativer Feuchtigkeit behandeln. Die äußerlich nicht veränderte Wolle absorbiert in neutralem Bad energ. Alizarindirektblau A oder Orange II. Ebenso ist Chloressigester brauchbar. — Wolle wird mit 10% ig. Lsg. von Benzylchloridsulfonsäure-Na-Salz, die 1/10 Mol KJ enthält, imprägniert u. 16 Stdn. auf 70° erhitzt. — Genannt sind ferner: Benzylchlorid, C_6H_5J , Tetrachloroxypropylammoniumchlorid, Chloraceton, Chloracetaldehyd, chlormethylbenzolsulfonsaures Na. (F. P. 798 942 vom 7/12. 1935, ausg. 29/5. 1936. D. Prior. 8/12. 1934.) ALTETER.

E. I. du-Pont de Nemours & Co., übert. von: Samuel Lenher, Wilmington. Del. V. St. A., *Farbstoffpräparate*, bestehend aus bas. Farbstoffen u. Salzen von Schwefelsäureestern der Fettalkohole von 8—18 C-Atomen. — Die Farbstoffpräparate dienen zum Färben von Seide, Baumwolle u. Kunstseiden aus Cellulose. (A. P. 2 052 716 vom 13/7. 1933, ausg. 1/9. 1936.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Eisfarben, besonders im Zeugdruck*, dad. gek., daß man Gemische aus Alkalisalzen von substantiven Azokomponenten, Nitrit u. Aldehydiminoverbb. (I) von der Zus. $R \cdot N = CHR' - x$, worin R einen isocycl. oder heterocycl. Rest, R' einen aliph. oder isocycl. oder heterocycl. Rest u. x eine oder mehrere l. machende Gruppen, wie SO_3H oder $COOH$, bedeuten, auf die Faser druckt u. den wasserunl. Azofarbstoff durch Behandeln der bedruckten Ware mit Säuren. säureabgebenden Mitteln oder sauren Salzen entwickelt. — Als geeignete I sind genannt: 1-(2'-Sulfobenzylidenamino)-4-benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol oder -2-methyl-4-chlorbenzol oder -4-nitrobenzol; 1-(3'-Sulfobenzylidenamino)-2-methyl-4-chlorbenzol oder -3-chlorbenzol; 4-(2'-Sulfobenzylidenamino)-1.1'-azobenzol; 3-(3'-Sulfobenzylidenamino)-carbazol; 4,4'-Di-(2'-sulfobenzylidenamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl. — Die I besitzen eine gewisse Affinität für die Baumwollfaser u. werden daher zugleich mit der substantiven Azokomponente von der Faser aufgenommen. (F. P. 803 579 vom 20/3. 1936, ausg. 3/10. 1936. D. Prior. 20/3. 1935.) SCHMALZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Buntreserven mit Estersalzen von Leukoküpfenfarbstoffen unter Färbungen mit Estersalzen von Leukoküpfenfarbstoffen* (I) dad. gek., daß man auf das weiße Gewebe eine Reservedruckpaste aufdrückt, die Gummi arabicum als Verdickungsmittel, ein geeignetes Deckmittel, z. B. ZnO , ein in saurem Bade wirksam werdendes Oxydationsmittel (II), wie $NaNO_2$, u. I enthält, trocknet, dann in einem Bade, das I u. II enthält, foulardiert u. schließlich Grund- u. Reservefärbung gleichzeitig durch Behandeln der Ware in saurem Bade entwickelt. — Man erhält reine Färbungen u. scharfe Muster, auch bei Verwendung von *Leukodimethoxydibenzanthron* zur Grundfärbung. Neben den vorgenannten Reserven

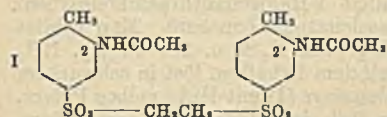
können auch *Eisfarbenpräparate* gedruckt werden, die sauer zur Entw. kommen. (F. P. 803 590 vom 21/3. 1936, ausg. 3/10. 1936. D. Prior. 23/3. 1935.) SCHMALZ.

Celanese Corp. of America, Del., V. St. A., übert. von: John Edward Jones, Spondon b/Derby, England, *Herstellung von Effektfäden aus Cellulosefasern*, dad. gek., daß man die Cellulosefaser bei 50° in Ggw. einer Sulfonsäure, wie Sulfoessigsäure (II), Alkylsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln, wie niederen Fettsäuren, Ä., CCl₄, bis zur Diesterstufe verestert. Geeignete Veresterungsmittel sind z. B. *Essigsäureanhydrid* (I), *Propionsäureanhydrid*, *Buttersäureanhydrid* u. *Laurinsäureanhydrid*. — 100 g Baumwolle werden bei 50° 1/2 Stde. in einem Bade aus 500—700 g Essigsäure, 125—225 g I u. 15—20 g II umgezogen, dann gewaschen u. getrocknet. Man erhält eine Faser, mit etwa 30% Acetylgeh., berechnet als Essigsäure. — Die veresterten Fasern reservieren direkte Baumwollfarbstoffe. (A. P. 2 031 657 vom 31/12. 1931, ausg. 25/2. 1936. E. Prior. 23/2. 1931.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sulfonäthylamine* durch Einw. von *Acetylen* (I) bei erhöhter Temp. auf Sulfinsäuren u. N-Verbb. in Ggw. von Katalysatoren. — Aus *p-Toluolsulfinsäure*, *Diäthylamin* (II), Xylol, ZnO, CdO nach Aufpressen mit I bei 130—135° (25 at) die Verb. CH₃·C₆H₄·SO₂·CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂, Oxalat F. 160°. — Entsprechend mit *Monoäthylanilin* (statt II) eine Verb., F. 71—72°, — mit *Piperidin* eine Verb., F. 226°, — mit NH₃ die Verb. (C₂H₅)₂·SO₂·CH₂·CH₂·NH, F. des Hydrochlorids 200—201°. — Aus *p-toluolsulfinsäure* *Phenylhydrazin* in Xylol mit I bei 155—165° eine Verb. vom F. 155°. — *1,3-Benzoldisulfinsäure* II in Xylol mit II, KOH u. I liefert (C₂H₅)₂·N·CH₂·CH₂·SO₂·C₆H₄·SO₂·CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂·C₆H₄O₂ (Oxalat), F. 143—145°. — *Farbstoffzwischenprodd.* (F. P. 801 305 vom 25/1. 1936, ausg. 1/8. 1936. D. Prior. 31/1. 1935.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aminosulfone* der Zus. RSO₂(CH₂)_x·N(R₁)(R₂), worin R = cycl. Rest, R₁ u. R₂ gleiche oder verschiedene

Alkyle, X = ganze Zahl aus Alkylendisulfonen u. Dialkylaminen. — Aus *Äthylenbis-p-toluylsulfon* u. (C₂H₅)₂NH in A. bei 140—150° (6 Stdn.) die Verb. CH₃·C₆H₄·SO₂·CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂·C₂O₄H₂ (Oxalat), F. 165—166°. Aus der Verb. I u. (C₂H₅)₂NH die Verb.:



C₆H₃[CH₃]₂[NHCOCH₃]₂[SO₂CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂]₄. Aus der I entsprechenden 2,2'-Dinitroverb. eine Nitroverb., F. 71—72°. — *Farbstoffzwischenprodd.* (F. P. 799 902 vom 27/12. 1935, ausg. 23/6. 1936. D. Prior. 11/1. 1935.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung in 4- und 5-Stellung alkylsubstituierter 2-Aminodiarylketone*. Man setzt Chloride oder Anhydride von arom. Mono- oder Dicarbonsäuren nach FRIEDEL-CRAFTS in Ggw. von AlCl₃ oder

BF₃ mit Verbb. der Zus. A um, worin X Alkyl oder die beiden X zusammen —CH₂—CH₂—CH₂—CH₂— sind, u. verseift gegebenenfalls die acylierten NH₂-Gruppen. — Z. B. rührt man 32 (Teile) *1-Acetamino-3,4-dimethylbenzol* (I) in 250 Vol.-Teilen CS₂ mit 50 C₆H₅COCl, fügt unter Eiskühlung allmählich 200 AlCl₃ hinzu, rührt 2 Stdn., erwärmt schwach, bis die HCl-Entw. nachläßt. Man entfernt CS₂, zers. die M. mit Eis u. HCl, reinigt sie. *2-Acetamino-4,5-dimethylbenzophenon* (II), farblose Prismen, F. 117°, in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe l. Hieraus beim Verseifen mit HCl *2-Amino-4,5-dimethylbenzophenonhydrochlorid*, farblose Nadeln. Beim Zufügen von viel W. erhält man die *freie Base* (III), gelbe Prismen, F. 93°, ll. in A., Bzl., Eg., l. in w. W. — Aus I u. *o-Chlorbenzoylchlorid* *2-Acetamino-4,5-dimethyl-2'-chlorbenzophenon*, farblose Prismen, F. 173°. Hieraus *2-Amino-4,5-dimethyl-2'-chlorbenzophenon*, F. 120°. Benützt man *m-Chlorbenzoylchlorid*, so erhält man *2-Amino-4,5-dimethyl-3'-chlorbenzophenon*, F. 101°; *Acetylverb.*, F. 106°. Mit *p-Chlorbenzoylchlorid* (IV) *2-Acetamino-4,5-dimethyl-4'-chlorbenzophenon*, F. 152°; *freie Base*, F. 155°. Mit *2,4-Dichlorbenzoylchlorid* *2-Acetamino-4,5-dimethyl-2',4'-dichlorbenzophenon*, F. 139°; *freie Base*, F. 95°. Mit *2,5-Dichlorbenzoylchlorid* *2-Amino-4,5-dimethyl-2',5'-dichlorbenzophenon*, F. 115°; *Acetylverb.*, F. 136°. Mit *m-Nitrobenzoylchlorid* *2-Amino-4,5-dimethyl-3'-nitrobenzophenon*, F. 119°; *Acetylverb.*, F. 167°. Mit *p-Nitrobenzoylchlorid* *2-Amino-4,5-dimethyl-4'-nitrobenzophenon*, F. 162°; *Acetylverb.*, F. 170—172°. Mit α -Naphthoesäurechlorid *2-Amino-4,5-dimethyl-2',3'-benzobenzophenon*, F. 113—116°. *Acetylverb.* Mit β -Naphthoesäurechlorid *2-Amino-4,5-dimethyl-3',4'-benzobenzophenon*, F. 102—104°. *Acetylverb.* — Aus 10 *Terephthaloylchlorid* u. 30 I *2,2'-Diacetamino-4,5,4',5'-tetramethylterephthalophenon*, F. 290—292°;

hieraus durch Vers. mit HCl über das *Hydrochlorid* die freie Base, F. 258°. — Aus *2-Acetylamino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin* (Liebig's Ann. Chem. 426. 59) u. IV *p-Chlorbenzoyl-2-aminotetrahydronaphthalin*, F. 155°; mit *Benzoylchlorid* ein *Hydrochlorid* vom F. 185—187°. — Aus I u. *Benzoessäureanhydrid* II bzw. III. — *Farbstoffzwischenprodd.* (F. P. 798 037 vom 20/11. 1935, ausg. 8/5. 1936. D. Prior. 20/11. 1934.) DONLE.

National Aniline & Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Frederick H. Kranz**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Diarylaminen*. Naphthylamine werden mit primären aromat. Aminen in Ggw. eines Lösungsm. u. eines Katalysators umgesetzt. Z. B. erhitzt man 100 g α -Naphthylamin (I), 166 g *p*-Phenetidin, 75 g Toluol u. 0,35 g J unter Rückfluß 24 Stdn. auf 194—197°. Man erhält *p*-Äthoxyphenyl- α -naphthylamin (F. 85—87°). In ähnlicher Weise werden aus I u. *o*-Phenetidin das *o*-Äthoxyphenyl- α -naphthylamin (F. 58—59°), aus β -Naphthylamin u. *p*-Toluidin das *p*-Tolyl- β -naphthylamin (F. 98,5—100°) u. aus I u. Anilin das Phenyl- α -naphthylamin (F. 59—60°) hergestellt. Als Lösungsmm. können auch Chlorbenzol oder *o*-Chlortoluol verwendet werden. Die Verb. dienen zur Herst. von *Farbstoffen*. (A. P. 2 038 574 vom 11/2. 1933, ausg. 28/4. 1936.) NOUVEL.

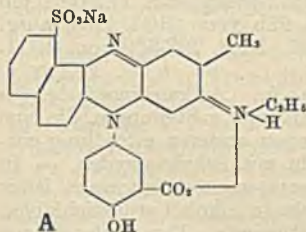
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Herbert A. Lubs** und **Arthur L. Fox**, Wilmington, Del., V. St. A., *Aromatische Tetrahydronaphthylthioharnstoffe*. *Aromat. Tetrahydronaphthylamin*, z. B. 71,5 Teile der β -Verb. oder entsprechende Mengen der α -Verb., wird als wasserlösliches Salz einer Säure, z. B. mit 44 konz. HCl u. 300 W., mit *Alkalithiocyanaten*, z. B. mit 45 NH₄-Thiocyanat während 16 Stdn. unter Rückfluß, zu den entsprechenden Thioharnstoffen u. z. B. NH₄Cl umgesetzt. Die so erhaltene β -Verb. hat aus A. kristallisiert den F. 174,6—175,8°. Statt W. können z. B. verd. A., Aceton u. dgl. verwendet werden. Die Erzeugnisse sind z. B. *Farbstoffzwischenerzeugnisse*. (A. P. 2 055 608 vom 3/11. 1934, ausg. 29/9. 1936.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., über. von: **Ralph N. Lulek**, Wilmington, Del., V. St. A., *Anthrachinonderivate*. Man behandelt 1-Halogenanthrachinoncarbonsäure mit K₂Se u. NH₃, hierbei entsteht Anthraselenazolcarbonsäure. Man erhitzt *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* mit einer wss. Lsg. von K₂Se u. 26—28% ig. NH₃ 10 Stdn. im Autoklaven auf 120—140°, filtriert nach dem Erkalten, löst in schwachem Alkali, filtriert u. fällt die *1,9-Anthraselenazol-2-carbonsäure* (I) mit HCl, gelbes Pulver. Aus *1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure* erhält man *1,9-Anthraselenazol-4-carbonsäure*. gelbes Pulver. Zu einer Suspension von I in Nitrobenzol gibt man PCI₅, erhitzt 1 Stde auf 100°; beim Erkalten kristallisiert das *1,9-Anthraselenazol-2-carbonsäurechlorid* aus. Die Verb. dienen zur Herst. von *Farbstoffen*. (A. P. 2 049 212 vom 27/2. 1930, ausg. 28/7. 1936.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Neresheimer** und **Robert Zell**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von halogenierten Chrysenchinonen*, Chrysenchinone von Halogen oder Halogen abgebenden Mitteln auf Chrysenchinone, Chrysenhydrochinone oder deren funktionelle Derivv. in Ggw. organ. Verdünnungsmittel wie Eg., Nitrobenzol, *o*-Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol in An- oder Abwesenheit von Überträgern. Z. B. wird eine Aufschlammung von 5,2 (Teilen) *1,2-Chrysenchinon* (I) in Nitrobenzol (II) bei Zimmertemp. unter Vermeidung einer Temp.-Steigerung mit 24 Br₂ in II versetzt. Wenn kein I mehr nachweisbar ist, werden die blaßgelben Nadeln der gebildeten Verb. abgesaugt u. mit Bzl. u. A. gewaschen. Die Ausbeute an so erhaltenem *Tribromchrysenchinon* beträgt rund 120—130% des Ausgangsstoffs. Die neue Verb. gibt leicht, z. B. schon beim Umkrystallisieren, einen Teil ihres Br ab, in sd. Pyridin geht sie in ein *Monobromchrysenchinon* über, das in konz. H₂SO₄ mit grünstichigblauem Farbton als I selbst l. ist. — Aus *2,8-Dioxychrysen* (III) (Diacetylverb.) wird mittels Br₂ in Eg.-Lsg. das *Dibrom-2,8-chrysenchinon*, das sich in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe löst, hergestellt. Beim Erwärmen der Verb. mit einem Gemisch aus Eg. u. konz. H₂SO₄ geht sie unter HBr-Entw. vermutlich in ein *Dioxychrysenchinon* über. — III mit Sulfurylchlorid behandelt, ergibt *Dichlor-2,8-chrysenchinon*, dieses ist in konz. H₂SO₄ mit blautichigroter Farbe l. — I in *o*-Dichlorbenzol, dem 2% Jod zugesetzt sind, aufgeschlämmt mit Cl₂ behandelt, ergibt *Tetrachlor-1,2-chrysenchinon*. *Dibromchrysenchinon* wird erhalten durch Einw. von Br₂ auf I in II bei 80°. Die neuen Halogenverb. krystallisieren gut u. sind insbesondere wertvoll für die Herst. von *Farbstoffen*. (D. R. P. 623 752 Kl. 12 o vom 18/3. 1934, ausg. 3/1. 1936. E. P. 438 609 vom 23/5. 1934, ausg. 19/12. 1935.) GANTE.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, *Herstellung von Beizenfarbstoffen*. Auf die nach E. P. 437 798 durch Kondensation von 2 Mol Aminosalicylsäure auf 1 Mol Naphthol-

Naphthylamin- oder Aminonaphtholsulfonsäure in Ggw. von Bisulfit erhältlichen Verb. läßt man nach Abspaltung des lose gebundenen Aminosulfonylsäurerestes mit Säuren Nitroverb. von sekundären oder tertiären arom. Aminen in Ggw. von Mineralsäuren u. einem Lsg.- oder Verdünnungsmittel einwirken; die gebildeten Farbstoffe sind anscheinend *Azinfarbstoffe*. Man kann auch von einer vorherigen Abspaltung der p-Aminosulfonylsäure (I) absehen u. die nach E. P. 437 798 erhaltenen Verb. unmittelbar mit den Nitroverb. kondensieren, hierbei wird die lose gebundene I im Laufe der Rk. abgespalten. Die Verb. aus 1 Mol 2-Oxynaphthalin-8-sulfonsäure u. 2 Mol I (darstellbar nach Beispiel 1 des E. P. 437 798) kocht man in 95%ig. A. unter allmählichem Zusatz von Nitrosomonoäthyl-o-toluidin (III) u. HCl; der erhaltene Farbstoff (A) liefert im Chromdruck auf Baumwolle blaurote Färbungen; die abgespaltene I kann aus der Mutterlauge gewonnen werden. Das genannte Kondensationsprod. gibt mit der Nitroverb. des Dimethylanilin, Diäthylanilin, Diäthyl-m-toluidin im Chromdruck blauviolette, des Monomethylanilin, Monoäthylanilin, u. Monomethyl-m-toluidin blaurote, des Äthylbenzylanilin violette u. Monoäthyl-m-toluidin rotviolette Färbungen liefernde Farbstoffe. — Die Verb. aus 1 Mol 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (II) u. 3 Mol I (darstellbar nach Beispiel 2 des E. P. 437 798) kocht man 95%ig. A. unter Zugabe von Nitrosomonoäthyl-o-toluidin u. HCl, der erhaltene Farbstoff liefert im Chromdruck blaurote Färbungen. Die Verb. aus I u. II gibt mit der Nitroverb. des Dimethylanilins einen im Chromdruck violett, die aus I u. 2-Naphthol-6-sulfonsäure mit III einen im Chromdruck scharlach, mit der Nitroverb. des Dimethylanilins einen im Chromdruck violett, die aus I u. 2-Naphthol-7-sulfonsäure mit III einen im Chromdruck scharlach, mit der Nitroverb. des Dimethyl- oder Diäthylanilins im Chromdruck violett färbenden Farbstoff.



Zu einer Lsg. der Verb. aus 1 Mol 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure u. 2 Mol I (s. Beispiel 3 des E. P. 437 798) gibt man unter Sieden Nitrosodimethylanilinchlorhydrat zu, kocht 2 Stdn. u. filtriert nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Farbstoff; er liefert im Chromdruck auf Baumwolle blaugraue Färbungen. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus der Verb. aus I u. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure mit Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin. — Die Verb. aus 1 Mol 2-Oxynaphthalin-8-sulfonsäure (IV) u. 2 Mol p-Amino-o-cresotinsäure (V) behandelt man mit 10%ig. HCl, unter Abspaltung von V erhält man eine Verb. aus 1 Mol IV u. 1 Mol V, das beim Kochen in 95%ig. A. auf Zusatz von III u. HCl einen Farbstoff liefert, der im Chromdruck blaurote Färbungen liefert. (E. P. 452 346 vom 5/9. 1935, ausg. 17/9. 1936. F. P. 794 570 vom 4/9. 1935, ausg. 20/2. 1936. Beide: D. Prior. 5/9. 1934.)

FRANZ.

J. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffs, dad. gek., daß man diazotierte 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure mit 4-Cyclohexyl-1-oxybenzol koppelt u. den Farbstoff gegebenenfalls mit Cr-abgebenden Mitteln behandelt. — Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade gelbbraun. Mit der Cr-Verb. sind gedeckte Brauntöne von vorzüglichen Echtheitseigg. erhältlich. (Schw. P. 183 382 vom 24/7. 1935, ausg. 1/9. 1936. Zus. zu Schwz. P. 178 818; C. 1936. I. 3023.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffs, dad. gek., daß man diazotierten 4-Chlor-2-amino-1,1'-diphenyläther mit 4-(1'-Oxy-4'-methylbenzol-2'-carbonylamino)-4'-acetylamino-3,3'-dimethyldiphenyl zum Monoazofarbstoff in Substanz oder auf der Faser vereinigt. Baumwolle wird braun gefärbt. (Schwz. P. 182 719 vom 16/5. 1935, ausg. 1/8. 1936.) SCHMALZ.

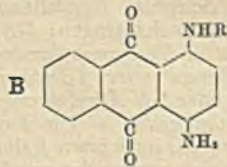
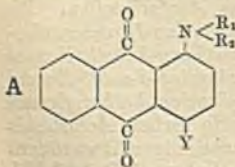
J. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen. Zu Schwz. P. 180 692 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol oder 1-Dioxypropylamino-2-methoxy-5-methylbenzol oder 1-Dioxypropylamino-2,5-dimethylbenzol oder 1-Dioxypropylamino-3-methylbenzol oder N-Methyl-dioxypropylaminobenzol oder 1-N-Äthyl-dioxypropylamino-3-äthoxybenzol oder 1-N-Äthyl-dioxypropylamino-3-methylbenzol. — Die Farbstoffe färben Acetatseide aus der Suspension in weiß ätzbaren, roten, im letzten Falle blautichigen Rosatönen. Sie können auch zum Färben von Lacken verwendet werden. (Schwz. PP. 184 481 bis 184 487 vom 15/2. 1935, ausg. 17/8. 1936. Zuss. zu Schwz. P. 180 692; C. 1936. II. 2020.)

SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Wolff, Frankfurt a. M.-Höchst, und Wilhelm Werner, Frankfurt a. M.-Eschersheim), *Darstellung saurer Triphenylmethanfarbstoffe*. In 1,2-Stellung substituierte Indole, die in 3-Stellung einen p-Chlor- oder p-Alkoxybenzoylrest enthalten, kondensiert man mit sekundären oder tertiären aromat. Aminen einschließlich solcher der heterocycl. Reihe, setzt dann die p-Chloratome oder p-Alkoxygruppen in den Kondensationsprodd. mit primären aromat. Aminen, die in p-Stellung eine Alkoxygruppe enthalten, um u. sulfoniert hierauf oder man sulfoniert die Kondensationsprodd. zuerst u. setzt hierauf mit primären aromat. p-Alkoxyaminen um. — *1-Methyl-2-phenyl-3-p-chlorbenzoyl-indol* (II) kondensiert man mit *Athylbenzyl-m-toluidin* in Ggw. von POCl₃, sulfoniert den erhaltenen unl. grünen Farbstoff u. verschmilzt dann mit *p-Phenetidin* (I) bei 120—125°, der entstandene Farbstoff färbt Wolle u. Seide in rotstichigblauen Tönen von hervorragender Lichtechtheit, ausgezeichneter Klarheit u. guter Abendfarbe. Mit *Athylbenzylanilin* erhält man einen ähnlichen Farbstoff. *1-Methyl-2-phenyl-3-p-methoxybenzoyl-indol* kondensiert man mit *Benzyl-o-toluidin* in Ggw. von POCl₃, verschmilzt den gebildeten bas. in W. unl. grünen Farbstoff mit I bei 120—125° u. sulfoniert, er färbt Wolle u. Seide violett. Das Prod. aus *1,2-Dimethyl-3-p-chlorbenzoyl-indol* u. *Dimethylanilin* verschmilzt man mit I bei 120—125°, der entstandene Farbstoff färbt Wolle rotstichigblau. Das Prod. aus *1,2-Dimethyl-3-p-chlorbenzoyl-indol* u. *Benzyl-o-toluidin* gibt beim Verschmelzen mit *p-Anisidin* bei 120—125° einen Wolle violett färbenden Farbstoff. II kondensiert man mit *N-Athylcarbazol* in Ggw. von POCl₃, verschmilzt den grünen Farbstoff mit I u. sulfoniert dann, es entsteht ein Wolle u. Seide rotstichigblau färbender Farbstoff. Mit *1-Methyl-2-phenyl-indol* entsteht ein Wolle blau färbender Farbstoff. (D. R. P. 635 465 Kl. 22b vom 28/11. 1934, ausg. 17/9. 1936. E. P. 451 937 vom 8/2. 1935, ausg. 10/9. 1936. F. P. 798 352 vom 27/11. 1935, ausg. 15/5. 1936. D. Prior. 27/11. 1934.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Anthrachinone, die eine NH₂ oder eine NH-Alkylgruppe in einer α-Stellung u. die eine oder mehrere Gruppen der Formel —NH·Aryl·NH₂ in einer anderen α-Stellung enthalten, behandelt man in Ggw. von Verdünnungsmitteln mit Alkxylenoxyden. — In eine Aufschlammung von *1-Methylamino-4-(p'-aminophenyl)-aminoanthrachinon* leitet man bei 50° so lange *Athylenoxyd* (I) ein, bis sich eine Probe in Alkohol grünstichigblau löst, der erhaltene Farbstoff färbt Acetatseide sehr kräftig grün. Der Farbstoff aus 1 Mol *1-Amino-4-(p'-aminophenyl)-aminoanthrachinon* u. 2 Mol I färbt Acetatseide stahlblau, der aus 1 Mol *1-Amino-2-methyl-4-(p'-aminophenyl)-aminoanthrachinon* u. 2 Mol I grünstichigblau. (Schwz. PP. 178 419, 178 420 u. 178 421 vom 15/8. 1934, ausg. 1/10. 1935. Zuss. zu Schw. P. 161 566. C. 1933. II. 4395.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Zur Herst. von Anthrachinonderivv., die in 1- u. 4-Stellung mindestens zwei untereinander verschiedenartig substituierte Aminogruppen enthalten, setzt man Anthrachinone, die in 1- u. 4-Stellung je einen gleich- oder verschiedenartigen der Substituenten —OH, —NH₂ oder —O-alkyl enthalten, zweckmäßig ganz oder teilweise in Form ihrer Leukoverbb., mit mindestens zwei verschiedenartigen primären oder sekundären aliphät., cycloaliphät., aliphät.-aromat. oder heterocycl. Aminen um. Oder man setzt die Leukoverbb. von 1,4-Di-(monoalkylamino)-anthrachinonen mit einem aliphät. Amin, dessen Rest von der bereits vorhandenen Alkylgruppe verschieden ist, oder einem Cycloalkyl- oder Aralkylamin oder einem heterocycl. Amin um. Man kann auch Anthrachinone der Formel (A), in der R₁ = H oder eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe oder einen heterocycl. Rest, R₂ eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe oder einen heterocycl. Rest, Y = Halogen, OH, NH₂, Alkoxy oder NO₂ bedeuten, mit einem primären, sekundären aliphät., cycloaliphät., aliphät.-aromat. oder heterocycl. Amin, dessen Rest von R₁ oder R₂ verschieden ist, umsetzen. Ferner kann man 1,4-Dihalogen-, 1,4-Dinitro-, 1-Halogen-4-nitro-, 1-Halogen-4-oxy- oder 1-Halogen-4-alkoxyanthrachinone gleichzeitig oder nacheinander mit zwei verschiedenartigen primären oder sekundären Aminen der genannten Art umsetzen. Schließlich kann man Anthrachinone der Formel (B), in der R = H oder eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe oder einen



Formel (B), in der R = H oder eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe oder einen

heterocycl. Rest bedeutet, mit zwei verschiedenen Alkylierungsmitteln oder mit einem Alkylierungsmittel, das die Einführung eines von R verschiedenen Restes gestattet, umsetzen. Die erhaltenen Farbstoffe dienen zum Färben von Celluloseestern oder -äthern, von Kunstmassen, KW-stoffen, Lacken, Ölen, Wachsen u. Paraffin. Durch Sulfonieren erhält man Farbstoffe, die die tier. Faser u. in manchen Fällen auch die pflanzliche Faser färben. — Eine Mischung von *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* (I), *Butylamin* (II), *Äthanolamin* (IX) u. A. kocht man so lange unter Rückfluß, bis kein unverändertes *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* mehr nachweisbar ist. Das entstandene *Leuko-1-butylamino-4-oxäthylaminoanthrachinon* scheidet sich teilweise in grüngelben Krystallen ab, beim Durchleiten von Luft durch das mit Cu-Acetat u. Piperidin versetzte Rk.-Gemisch erhält man den *Farbstoff*, krystallisiertes braunviolettes Pulver, der Acetatseide blau färbt. Das in analoger Weise aus I, II, *Methylamin* u. CH₃OH gebildete *1-Methylamino-4-n-butylaminoanthrachinon* färbt blau. Aus I, CH₃OH, 25%_{ig}. *Methylamin* (sg. (VIII) u. *Benzylamin* (III) entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-benzylaminoanthrachinon*, aus I, CH₃OH, IX u. III das blau färbende *1-Oxyäthylamino-4-benzylaminoanthrachinon*, aus I, A., VIII u. *Cyclohexylamin* (IV) das blaue *1-Methylamino-4-cyclohexylaminoanthrachinon*, aus I, Isobutylalkohol, IV, u. IX das blau färbende *1-Oxyäthylamino-4-cyclohexylaminoanthrachinon*, aus I, III u. IV das blaue *1-Benzyl-4-cyclohexylaminoanthrachinon*, aus I, VIII, IX u. A. einen blau färbenden Farbstoff, aus I, A., II u. IV einen blau färbenden Farbstoff, aus I, *Butanol*, X u. VIII das blau färbende *1-Methylamino-4-phenyläthylaminoanthrachinon*, aus I, X, *8-Aminochinolin* (V) u. Trichlorbenzol einen violett färbenden Farbstoff. Ähnliche Verb. erhält man, wenn man an Stelle des X III oder *ω-Aminomethyl-1-naphthalin*, an Stelle von V 6- oder 3-*Aminochinolin* oder 2-*Aminopyridin* verwendet. Aus I, IV, V, *Cyclohexanol* u. wss. HCl erhält man einen Farbstoff; ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn man an Stelle von V 6- oder 3-*Aminochinolin* oder 2-*Aminopyridin* verwendet. Aus I, V, 2-*Aminocarbazol* u. Trichlorbenzol entsteht eine Verb., die nach dem Sulfonieren einen Wolle grün färbenden Farbstoff liefert. Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn man an Stelle des V 3-*Aminochinolin*, 2-*Aminopyridin* u. an Stelle von 2-*Aminocarbazol* 1- oder 3-*Aminocarbazol* verwendet. Aus *Leuko-1,4,5-triaminoanthrachinon*, CH₃OH, VIII, u. IX entsteht ein blau färbender Farbstoff. Aus *Leuko-1,4-dimonomethylaminoanthrachinon* (VI), V, CH₃OH u. 34,5%_{ig}. HCl entsteht ein blauviolett färbender Farbstoff, dunkelblaue Krystalle; an Stelle von V kann man auch 6- oder 3-*Aminochinolin* oder 2-*Aminopyridin* verwenden. Aus VI, 2-*Aminocarbazol* u. Trichlorbenzol entsteht ein blaugrün färbender Farbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man auch aus *Leuko-1,4-dimonoäthyl-, -propyl- oder -butylaminoanthrachinon*. Aus *Leuko-1,4-diamino-5,8-dioxyanthrachinon*, IX, VIII u. CH₃OH entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-oxyäthylamino-5,8-dioxyanthrachinon*; aus I, VIII, *Monopropanolamin* u. CH₃OH entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-oxypropylaminoanthrachinon*; aus I, VIII, II u. CH₃OH entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-butylaminoanthrachinon*, Krystalle, aus VI, III, IV u. CH₃OH entsteht ein blau färbender Farbstoff, blaues Krystallpulver, aus *Leuko-1,4-dioxyanthrachinon* (VII); VIII, II u. *Isobutylalkohol* entsteht das tiefblau färbende *1-Methylamino-4-n-butylaminoanthrachinon* aus VII, VIII, X u. n-Butylalkohol entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-β-phenyläthylaminoanthrachinon*, aus VII, IX, IV u. A. entsteht das blau färbende *1-Oxäthylamino-4-cyclohexylaminoanthrachinon*; aus *Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon*, VIII, IX u. Isobutylalkohol das grünstichigblau färbende *1-Methylamino-4-oxäthylamino-5,8-dioxyanthrachinon*, aus *Leuko-1-amino-4-oxyanthrachinon*, VIII, II u. CH₃OH entsteht ein blau färbender Farbstoff, aus *1-Methylamino-4-bromanthrachinon*, III, u. *Butanol* entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-benzylaminoanthrachinon*; den gleichen Farbstoff erhält man aus *1-Methylamino-4-chlor-, -oxy-, methoxy- oder -nitroanthrachinon*. Aus *1,4-Dioxyanthrachinon*, I, VIII, IX u. Isobutylalkohol entsteht ein blau färbender Farbstoff, aus *Leuko-1-amino-4-methoxyanthrachinon*, VIII, IX u. CH₃OH entsteht ein blau färbender Farbstoff, aus *1,4-Dioxyanthrachinon*, VIII, n-*Butylamin*, Zn-Staub u. Isobutylalkohol entsteht das blau färbende *1-Methylamino-4-butylaminoanthrachinon*, aus *Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon*, IX, 1,2-*Propanolamin* u. Isobutylalkohol das grünblau färbende *1-Oxyäthylamino-3-oxypropylamino-(1,2)-anthrachinon*, aus *1-Butylamino-4-aminoanthrachinon*, K₂CO₃ u. p-Toluolsulfonsäuremethylester in Dichlorbenzol entsteht ein kräftig blau färbender Farbstoff. In ähnlicher Weise kann man *1-Oxalkylamino-, 1-Propylamino-, 1-Benzylamino- oder 1-Cyclohexylamino-4-aminoanthrachinon* mit Alkylierungsmitteln behandeln. Aus

1,4-Dichloranthrachinon, VIII, IX, Cu-Acetat u. Isobutylalkohol entsteht das kräftig blau färbende *1-Methylamino-4-oxäthylaminoanthrachinon*; den gleichen Farbstoff erhält man aus *1,4-Dinitro-, 1-Nitro-4-chlor- oder 1-Chlor-4-oxy- oder 1-Brom-4-methoxyanthrachinon*. Aus *1,4-Diaminoanthrachinon*, *Monochlorhydrin*, *Äthylbromid*, Cu-Acetat u. K-Acetat in Monochlorbenzol entsteht ein blau färbender Farbstoff. Aus *1-Methylamino-4-bromanthrachinon*, Cu-Acetat, *Dibutylamin* u. Isobutylalkohol entsteht das *1-Methylamino-4-dibutylaminoanthrachinon*, das man auch erhält, wenn man *1-Amino-4-bromanthrachinon* mit *Dibutylamin* in *1-Amino-4-dibutylaminoanthrachinon* überführt u. dann methyliert. *1-Amino-4-cyclohexylaminoanthrachinon* liefert mit *Glykolchlorhydrin* u. Na-Acetat das blau färbende *1-Oxäthylamino-4-cyclohexylaminoanthrachinon*. Aus I, CH₃OH, II, IV entsteht das blau färbende *1-n-Butylamino-4-cyclohexylaminoanthrachinon*, aus I, *2-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, VIII u. Isobutylalkohol entsteht ein blau färbender Farbstoff. (Oe. P. 146 180 vom 14/11. 1934, ausg. 10/6. 1936. E. PP. 447 037 vom 3/8. 1934, 447 088 vom 3/5. 1935, 447 107 vom 3/8. 1934, 447 108 vom 3/8. 1934; ausg. 11/6. 1936.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Claus Weinand**, Leverkusen, und **Curt Bamberger**, Köln-Mülheim), *Herstellung von sauren Wolfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. In die beiden α -Stellungen des einen Kernes führt man je eine Hydroxylaminogruppe u. in eine β -Stellung des anderen Kernes einen Sulfamidsulfonsäurerest ein. Die erhaltenen Farbstoffe sind gut in W. l. u. färben Wolle in klaren lichteichten blauen Tönen. *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfomethyltaurid* (darstellbar aus *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfochlorid* (I) u. *Methyltaurin*) kocht man in W. mit *Hexahydroanilin* (II), CuSO₄ u. NaOH 6—8 Stdn. Das gebildete *1,4-Dihexahydroanilidoanthrachinon-6-sulfomethyltaurid* färbt Wolle aus saurem Bade grünstichig blau. *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfomethylamidosulfonsäure* (darstellbar aus I u. *Methylanilin* u. nachträglicher Sulfonierung mit schwachem Oleum in der Kälte) kocht man mit W., II, CuSO₄ u. NaOH 8 Stdn.; das gebildete *1,4-Dihexahydroanilidoanthrachinon-6-sulfomethylamidosulfonsäure* färbt Wolle grünstichig blau. Den Farbstoff erhält man auch aus *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfomethylamid* durch Umsetzen mit II u. darauffolgendes Sulfonieren mit schwachem Oleum bei Zimmertemp. (D. R. P. 634 985 Kl. 22 b vom 17/11. 1934, ausg. 8/9. 1936.) FRANZ.

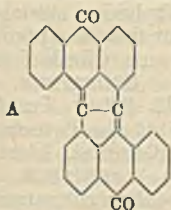
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Ernst Diefenbach**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Erich Fischer**, Bad Soden, Taunus, **Ernst Honold**, **Fritz Eggert** und **Helmut Krauss**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von sauren Chromierfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Man kondensiert α -Halogenanthrachinonsulfonsäuren oder deren Substitutionsprodd., zweckmäßig in Gegenwart von Cu oder Cu-Salzen u. säurebindenden Mitteln, mit Amino-o-oxycarbonsäuren, deren Homologe oder Derivv. u. führt gegebenenfalls in die so erhaltenen Prodd. noch weitere Sulfogruppen durch Behandlung mit sulfonierenden Mitteln ein. 2. Man kondensiert Amino-o-oxycarbonsäuren, ihre Homologen oder Derivv. mit α -Halogenanthrachinonen, die ein durch eine Sulfogruppe ersetzbares weiteres Halogenatom enthalten, u. ersetzt dieses Halogenatom dann durch die Sulfogruppe. — Die erhaltenen Farbstoffe liefern auf Wolle Färbungen, die nach dem Chromieren sehr gut wasch-, walk- u. lichteicht sind. — *1,5-Dioxy-4,8-dibromanthrachinon-2,6-disulfonsäures Na* (I) rührt man mit *2-Oxy-5-aminobenzoesäure* (II), Soda, NaHCO₃, CuCl u. W. 20 Stdn. bei 60—65°, verd. mit W., kocht, filtriert, versetzt mit NaCl u. säuert an; der *Farbstoff*, der durch Umlösen aus verd. Sodalsg. gereinigt werden kann, färbt Wolle beim Nachchromieren grün. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus I u. *2-Oxy-4-aminobenzoesäure*. Der *Farbstoff* aus I u. *2-Oxy-5-(m-aminobenzoyl)-aminobenzoesäure* färbt Wolle beim Nachchromieren blaugrün, der aus I u. *2-Oxy-5-chlor-3-aminobenzoesäure* blaugrün, der aus I u. *4'-Amino-4-oxy-3-methyldiphenylmethan-5-carbonsäure* graugrün, der aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* (III) u. *4'-Amino-4-oxy-3-methyldiphenylmethan-5-carbonsäure* graugrün, der aus III u. *4'-Amino-4-oxy-2-methyldiphenylmethan-5-carbonsäure* graugrün, der aus III u. *4'-Amino-2-oxy-5-methyldiphenylmethan-3-carbonsäure* graugrün, der aus I-Oxy-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (IV) u. II grünstichig grau, der aus IV u. *7-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure* grünstichig grau, der aus III u. *5-(p-Aminobenzoyl)-amino-2-oxybenzoesäure* blau, der aus *1-jodanthrachinon-2-sulfonsäure Na* u. *2-Oxy-3-amino-5-sulfobenzoesäure* braun, der aus *1-Brom-8-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure* u. II braun, der aus *1-Jod-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* u. II bei niedriger Temp. unter Erhaltung des 4-Br braun, der aus III u. *4-Aminodiphenylmethan-4'-oxy-3'-carbonsäure* blau, der aus III u. *5-(m-Ben-*

zoyl)-amino-2-oxybenzoesäure blautstichig grau, der aus III u. 5-(p-Aminobenzyl)-amino-2-oxybenzoesäure grau, der aus III u. (2'-Amino)-benzyl-(4-oxy-3-methyl)-phenylsulfon-5-carbonsäure marineblau, der aus III u. (3'-Amino-4'-methoxy)-benzyl-(4-oxy-3-methyl)-phenylsulfon-5-carbonsäure grünstichigblau, der aus 1-jodanthrachinon-2-sulfonsaurem Na u. 3-Oxy-6-amino-2-naphthoesäure braun, der aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon u. Ersatz des 4-Br durch 4-Amino-2'-oxy-5'-methyl-diphenylmethan-3'-carbonsäure u. darauffolgende Einw. von Phenol u. K₂SO₃ grau, der aus III u. 4-Amino-2-chlor-4'-oxy-3'-carboxydiphenylharnstoff blaugrau, der aus III u. 4-Chlor-3-aminobenzyl-4'-oxy-3'-carboxyphenylsulfon grünstichig blau, der aus III u. 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure grün, der aus 1,4-dichloranthrachinon-6-sulfonsaurem Na u. II grünstichig

grau, der aus III u. 3-Amino-6-methoxybenzyl-4'-oxy-3'-carboxyphenylsulfon blau, der aus III u. A grünstichig grau, der aus III u. 2-Amino-5-sulfodiphenylamin-4'-oxy-3'-carbonsäure grau. (D. R. P. 632 376 Kl. 22 b vom 23/12. 1934, ausg. 7/8. 1936. F. P. 799 818 vom 23/12. 1935, ausg. 20/6. 1936. D. Priorr. 22/12. 1934 u. 23/10. 1935.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Neresheimer und Robert Zell, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Verbindungen der Chrysenchinonreihe. Halogenhaltige 1,2-Chrysenchinone erhitzt man mit mehrkernigen arom. Aminoverbb., die mindestens eine ringförmig gebundene CO-Gruppe enthalten. Die neuen Verb. sind zum Teil Küpenfarbstoffe, zum Teil dienen sie zur Herst. von Farbstoffen. — Eine Mischung von Dibrom-1,2-chrysenchinon (I), 1-Aminoanthrachinon (III), Na-Acetat, Cu-Acetat u. Nitrobenzol erhitzt man, bis die Ausgangsstoffe verschwunden sind, beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in rotbraunen Nadeln ab, er färbt Baumwolle aus der Küpe rotbraun. Der in analoger Weise aus I u. 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon (V) hergestellte Farbstoff färbt Baumwolle braun, der aus I u. IV rotstichig grau, der aus I u. Aminoviolanthron (VI) blautstichig grau, der aus I u. der durch Behandeln von 1-(Bz.-1-Benzanthronyl)-amino-5-aminoanthrachinon mit alkoh. KOH erhältlichen Verb. bläulich grau u. der aus I u. 5-Amino-1,9-anthrapyrimidin rotbraun. Monobrom-1,2-chrysenchinon (II) gibt beim Erhitzen mit III, Na-Acetat, Cu-Acetat u. Nitrobenzol einen Baumwolle rotbraun färbenden Farbstoff. In analoger Weise erhält man aus II u. IV einen Baumwolle grau färbenden Küpenfarbstoff., mit V einen braun färbenden Küpenfarbstoff. Aus II u. VI entsteht ein Baumwolle grünstichig blau färbender, aus II u. der durch Behandeln von 1-(Bz.-1-Benzanthronyl)-amino-5-aminoanthrachinon mit alkoh. KOH erhältlichen Verb. bläulich grau, aus II u. 1,5-Diaminoanthrachinon ein korinth färbender Farbstoff. (D. R. P. 633 353 Kl. 22 b vom 2/11. 1934, ausg. 25/7. 1936. E. P. 451 875 vom 25/4. 1935, ausg. 10/9. 1936.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinz Scheyer, Frankfurt a. M., und Emil Schwamberger, Frankfurt a. M.-Fechenheim), Stickstoffhaltige Küpenfarbstoffe. Aminoverbb. von Körpern der Formel A setzt man mit Verb. um, die mindestens ein reaktionsfähiges Halogenatom enthalten. — Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in gedeckten meist braunen Tönen. Durch Nachbehandeln mit Kondensationsmitteln nach D. R. P. 611512 erhält man Farbstoffe, deren Farbton nach Gelb verschoben ist. Eine Monoaminoverb. (I) (darstellbar durch Nitrieren u. Red. von A nach D. R. P. 625515, Beispiel 1, Abs. 3) rührt man mit 1-Chloranthrachinon in Nitrobenzol unter Zusatz von Soda u. Cu-Acetat 10 Stdn. bei 200°, saugt den Nd. ab, wäscht mit Chlorbenzol u. A., behandelt mit verd. H₂SO₄, der entstandene Farbstoff, dunkelbraune Krystalle, färbt Baumwolle aus violettbrauner Küpe rötlichbraun; er liefert beim Erwärmen mit wasserfreiem FeCl₃ in Nitrobenzol nach D. R. P. 611512 einen Baumwolle gelbstichig braun färbenden Küpenfarbstoff. Aus I u. 2-Chloranthrachinon erhält man in ähnlicher Weise einen Baumwolle rötlichbraun färbenden Küpenfarbstoff. Aus I u. Dibromviolanthron erhält man einen schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff, der beim Nachbehandeln mit AlCl₃, NaCl bei 140° einen olivgrau färbenden Küpenfarbstoff liefert. Die Diaminoverb. (II) (darstellbar durch Nitrieren u. Red. von A nach D. R. P. 625515, Beispiel 4, Abs. 5) gibt mit 1-Chlor-4-benzoylaminoanthrachinon (IV), K₂CO₃ u. feinem schwarzen CuO in Naphthalin nach 12-std. Röhren bei 200—210° einen Baumwolle aus braunvioletter Küpe rötlichdunkelbraun färbenden Farbstoff. Durch Nachbehandeln



Weise einen Baumwolle rötlichbraun färbenden Küpenfarbstoff. Aus I u. Dibromviolanthron erhält man einen schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff, der beim Nachbehandeln mit AlCl₃, NaCl bei 140° einen olivgrau färbenden Küpenfarbstoff liefert. Die Diaminoverb. (II) (darstellbar durch Nitrieren u. Red. von A nach D. R. P. 625515, Beispiel 4, Abs. 5) gibt mit 1-Chlor-4-benzoylaminoanthrachinon (IV), K₂CO₃ u. feinem schwarzen CuO in Naphthalin nach 12-std. Röhren bei 200—210° einen Baumwolle aus braunvioletter Küpe rötlichdunkelbraun färbenden Farbstoff. Durch Nachbehandeln

mit HClSO_3 erhält man einen Baumwolle gedeckt gelbstichigbraun färbenden Küpenfarbstoff. II gibt in ähnlicher Weise mit Monobromanthron (III) einen Baumwolle schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff. Aus II u. der zum Umsetzen eines NH_2 erforderlichen Menge III erhält man einen dunkelbraun färbenden Küpenfarbstoff, der bei der weiteren Umsetzung mit IV einen schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff liefert. I gibt mit *Dibromdibenzopyrenchinon* einen Baumwolle echt gelbbraun färbenden Küpenfarbstoff; das Prod. enthält noch ein ersetzbares Br; durch Umsetzen mit *1-Aminoanthrachinon* erhält man einen tiefdunkelbraun, mit *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* einen schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff. (D. R. P. 635 978 Kl. 22b vom 11/10. 1934, ausg. 5/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 589 639; C. 1934. I. 1891. E. P. 453 853 vom 18/3. 1935, ausg. 15/10. 1936. F. P. 46 636 vom 8/10. 1935, ausg. 11/7. 1936. D. Prior. 10/10. 1934. Zus. zu F. P. 760 255; C. 1935. II. 4478.) FRANZ.

J. R. Geigy A.-G., übert. von: **Achille Conzetti**, Basel, *Wasserunlösliche Induline*. Man erhitzt die blauen u. schwarzen Azinfarbstoffe mit Alkoxyaryllaminen auf höhere Temp., hierdurch wird die Löslichkeit der Farbstoffe in niederen Alkoholen verbessert. — Man erhitzt *Nigrosin spritlöslich* (Schultz, Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 985) mit *4-Aminophenoläthyläther* 17 Stdn. auf 210—215° unter Rückfluß, gießt in wss. HCl, filtriert u. wäscht mit angesäuertem W. die überschüssige Base aus, der Farbstoff liefert mit A. 10⁰/_{gig}. Lsgg. In analoger Weise behandelt man *Indulin spritlöslich* (Schultz, Nr. 982). Man kann auch 2- oder 3-Aminophenoläthyl- oder -methyläther verwenden. (A. P. 2 045 069 vom 20/11. 1935, ausg. 23/6. 1936. D. Prior. 29/3. 1934.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Grüner Farbstoff der Phthalocyaninreihe*. Phthalonitril (I) erhitzt man mit Pb oder einer Pb-abgebenden Verb. Eine Mischung von 4 Mol I u. 1 Mol Bleiglätte erhitzt man 1 Stde. auf 230° u. 4 Stdn. auf 230—240°, es entsteht ein hellgrüner Farbstoff, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Pb}$, in nahezu theoret. Ausbeute. An Stelle der Bleiglätte kann man Pb, PbCO_3 , PbS oder Pb-Acetat verwenden. (Schwz. P. 182 725 vom 5/6. 1935, ausg. 16/5. 1936. F. P. 791 086 vom 11/6. 1935, ausg. 2/12. 1935. Beide: E. Prior. 11/6. 1934.) FRANZ.

M. W. Newrejew und **M. M. Meier**, U. S. S. R., *Darstellung eines grünen Farbstoffes*. Die in üblicher Weise in Abwesenheit metall. Katalysatoren erhaltene Leukoverb. des *5-Sulfosäure-4-amino-1-naphthyl-p-benzochinonamids* wird in eine Lsg. von Na-Polysulfiden eingetragen u. der abgeschiedene Farbstoff in üblicher Weise isoliert. (Russ. P. 47 762 vom 19/6. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

K. H. Saunders, *The aromatic diazo compounds and their technical applications*. London: Arnold 1936. (236 S.) 12 s. 6 d.

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

K. Würth, *Anstrich oder Farbe*. Unter „Anstrich“ sollte nur der trockene Farbfilm u. nicht die fl. Anstrichfarbe verstanden werden. (Farben-Ztg. 41. 868. 29/8. 1936.) SCHEIFELE.

Erich Stock, *Über das Stampfvolumen der Körperfarben*. Vergleichende Prüfung von Körperfarben mit dem Stampfvolumeter nach BECKER-ROSENMÜLLER (vgl. C. 1934. I. 770). Jeweils 100 g Farbpulver gibt man in den Stampfzylinder, streicht die Oberfläche glatt u. stampft 5 Min. lang. Die ermittelten Werte für das Stampfvolumen werden bei einzelnen Pigmentgruppen kurvenmäßig dargestellt u. zum Ölbedarf in Beziehung gesetzt. (Farben-Ztg. 41. 959—62. 26/9. 1936.) SCHEIFELE.

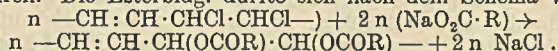
Waldmann, *Winke zur Chromgelbherstellung*. (Vgl. C. 1936. II. 3204.) Prakt. Angaben über die Helligkeit der Chromgelbtöne, Einfluß der Qualität des Betriebswassers, Mitfällung von Substraten, Verschnitt, Zumischung von Bleisulfat, Lichtechtheit u. Deckfähigkeit. (Farbe u. Lack 1936. 463—64. 23/9. 1936.) SCHEIFELE.

E. Lederle, *Molybdatrot*. Hinweis auf den neuen Farbstoff, der sich in rotoranger bis scharlachroter Farbe von großer Deck- u. Farbkraft erhalten läßt. Er besteht aus rotem tetragonalem Bleichromat mit nur geringem Molybdatgeh. (Verfkroniek 9. 299. Okt. 1936. Ludwigshafen a. Rh.) GROSZFELD.

Hans Wagner, *Über ölfreie und Wasser-in-Öl-Emulsionen*. (Vgl. C. 1926. II. 2236.) Ölfreie Emulsionsbindemittel enthalten als Hauptbestandteil meist Wachs-körper u. daneben geringe Mengen synthet. Filmbildner (Latex, Chlorkautschuk, Acryl- u. Vinylpolymerisate). Der Film ist gewöhnlich plast.-krySTALLIN u. nicht genügend

elast. Durch Verringerung des Wachsgeh. u. Erhöhung des Geh. an Filmbildnern lassen sich jedoch elast. Filme erzielen, die eine netzartige Struktur besitzen, wobei die Wachskristalle nur zur Ausfüllung des Micellagerüstes dienen u. dadurch die Elastizität des Systems nicht beeinträchtigen. — Um W.-in-Öl-Emulsionen für die Anstrichtechnik nutzbar zu machen, mußte der Geh. an wss. Schutzkolloiden erniedrigt u. mit einem Minimum an Emulgator gearbeitet werden. Die Filme aus diesen Emulsionen zeigen keine Wabenstruktur u. besitzen dadurch die W.-Undurchlässigkeit der Ölfilme. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 33. 368—70. Aug. 1936.) SCHEFFELE.

A. J. Drinberg, *Über die Darstellung von trocknenden Ölen aus synthetischen Säuren und Erdölcrackungspolymeren*. I. Verss. zur Herst. eines Ersatzes für trocknende Öle durch Verestern der chlorierten ungesätt. KW-stoffe, wie sie durch Chlorieren der Polymeren der Erdölspaltung, der Rückstände der Leichtölpyrolyse, der Reinigung von Schieferbnz. u. Sappelpdestillaten erhalten werden u. etwa der Formel $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ entsprechen, mit den Fettsäuren der KW-stoffoxydation u. Naphthensäuren. Die Esterbildg. dürfte sich nach dem Schema vollziehen:



Für die Verss. wurden die aus Emba-Erdöl (Solar- u. Vaselineöl) betriebsmäßig hergestellten Säuren verwendet; zur Chlorierung dienten die bei der Dest. des Preßdestillats der Grosny-Erdölspaltung zurückbleibenden Polymeren. Eigg. der Polymeren (I) u. der Carbonsäuren (II): D. I 0,934, II 0,997; flüchtig (auf dem W.-Bade) I 8,3%, II 21,6%; Aschengeh. I 2,2%, II 1,7%; VZ. I 5, II 145; SZ. I 2,6, II 87; JZ. I 134, II 0, Hydroxylzahl II 34. Die Unters. des anstrichtechn. Verh. ergab: Beste Eigg. zeigen Ester aus Polymeren mit 3—6% Cl. Der Zusatz von Plastifikatoren u. Antioxydantien ist zwecklos, weil dadurch die Rostschutzzeigg. der Filme verschlechtert werden; auch ein Zusatz von Leinölfirnis ist unzumutbar. Die synthet. Ester eignen sich für Innenanstriche auf Metall, Holz u. dgl., die Filme zeigen hohe Säurefestigkeit. Für Außenanstriche sind die Kunstfirnisse ungeeignet. Es wurden noch die Ester der chlorierten ungesätt. KW-stoffe mit den Fett- u. Oxyssäuren der Paraffinoxydation, Leinölsäuren, Ricinusölsäuren, Kolophonium u. Naphthensäuren untersucht. Die mit den Na-Salzen der Paraffinsäuren bereiteten Ester besaßen keine Trocknungseigg. Die Ester aus den chlorierten Polymeren mit Kolophonium (zur Veresterung wurden stets die entsprechenden Na-Salze verwendet) stellten dunkle viscos. Fll. dar mit hohem Trocknungsvermögen; die Filme waren sehr spröde. Bei einer SZ. des Kolophoniums von 157 war die SZ. des Esters 3,5—6. Die Filme der Ester aus Leinöl- u. Ricinusölsäuren waren den entsprechenden Estern aus Fettsäuren der Solaröloxydation überlegen. — Die Esterausbeuten betragen 80—93%. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1046—54. 1206 bis 1222.) SCHÖNFELD.

A. J. Drinberg und A. A. Blagonrawowa, *Der Einfluß der Struktur des Alkoholrestes auf die filmbildenden Eigenschaften der Ester von Säuren des Leinöles*. Die Unters. der filmbildenden Eigg. der Ester, die durch Veresterung von Amylalkohol, Bienenwachs (Ceryl- u. Myricylalkohole), Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit u. Mannit mit dem Säuregemisch aus Leinöl (Olein-, Linol- u. Linolensäuren sowie gesätt. Säuren) erhalten wurden, zeigte, daß bei der Veresterung mit den hochmolekularen ungesätt. Säuren die Wertigkeit des Alkohols einen großen Einfluß auf die Filmbildungsfähigkeit ausübt. Mit Erhöhung der Wertigkeit erhöhen sich auch die filmbildenden Eigg. des Esters, sowie auch die Festigkeit derselben; es verringert sich dabei jedoch die Geschwindigkeit des Veresterungsprozesses. Die Ester der zweiwertigen Alkohole bilden entweder keine oder nur halbste Filme in Abhängigkeit von der Stellung der Hydroxylgruppen des Alkohols. Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den Ketten der Säureradikale wirkt sich verschlechternd auf die filmbildenden Eigg. aus. Die Ester der ein- u. zweiwertigen (Hydroxyle in 1,3-Stellung) Alkohole weisen keine Neigung zu einer Autooxydation auf u. bilden dementsprechend keine Filme. Diejenigen Ester, die Filme bilden, besitzen auch eine nur sehr niedrige Sauerstoffzahl. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtscheski Chimii] 5 (67). 1226—32. 1935.) KLEVER.

Karl Winiker, *Die Alterungseigenschaften von Anstrichen mit Aluminium-Saliciumpigment*. Anstrichsysteme, die im Grund- u. Deckanstrich Aluminium-Saliciumpigment (Alsi) in Leinölfirnis, in einem Bindemittel aus 12,5% Harzkörper u. 87,5% Öl u. in einem Bindemittel aus 25% Harzkörper u. 75% Öl enthielten, wurden im Vergleich

zu einem Anstrichsystem aus Bleimennige-Leinölfirnis-Grundanstrich u. Bleiweiß-Leinölfirnis-Deckanstrich nach 3 u. 9 Monaten Lufttrocknung im Laboratorium mittels des SCHOPPERSchen Zerreibapp. auf Zerreibfestigkeit u. Dehnung geprüft. Nach 3-monatiger Lagerung zeigte der Bleimennige-Bleiweißfilm zwar eine erheblich größere Elastizität als die Alsi-Filme, dagegen war die Zerreibfestigkeit der letzteren mehr als doppelt so groß. Nach 9-monatiger Lagerung war die Zerreibfestigkeit bei Bleimennige-Bleiweiß u. bei den Alsi-Filmen gestiegen, Bleimennige-Bleiweiß hatte jedoch seine Elastizität bereits ganz eingebüßt, während die Elastizität der Alsi-Filme gleich geblieben oder größer geworden war. Beim Freilagervers. mit a) Bleimennige-Leinölgrund u. zwei Bleiweiß-Leinöldeckanstrichen, b) dreifachem Alsi-Anstrich in Leinölfirnis u. c) dreifachem Alsi-Anstrich in dem Bindemittel aus 25% Harzkörper u. 75% Öl ergab sich nach 33-monatiger Bewitterung, daß der Bleiweißdeckanstrich bereits stark zu kreiden begann, während sowohl der harzkörperfreie als auch der harzkörperreiche Alsi-Anstrich noch völlig intakt waren. Ferner war ein ölfreier Alsi-Grundanstrich nach 20 Monaten Bewitterung noch einwandfrei, ein ölfreier Eisenoxydrot-Grundanstrich dagegen völlig durchrostet. Schließlich wurden ein Alsi-Anstrichaufbau mit ölfreier Grundierung u. ölarmem Deckanstrich sowie ein Teeranstrich auf Mennigegrundierung während 24 Monaten in dreitägigem Rhythmus abwechselnd unter W. u. an der Luft beansprucht. Der Teeranstrich zeigte starke Risse, der Alsi-Anstrich war einwandfrei. Demnach lassen sich mit Alsi-Pigment wetter- u. wasserfeste Anstriche mit sehr geringem Ölgeh. herstellen. (Farben-Ztg. 41. 917—18. 12/9. 1936.) SCHEIFELE.

H. Mallison, *Die Wasseraufnahme bituminöser Anstriche*. Ein Unterschied in der Höhe der W.-Aufnahme zwischen Teerweichpechen u. Asphaltbitumen konnte nicht beobachtet werden. Die W.-Aufnahmefähigkeit von bituminösen Stoffen scheint im Zusammenhang mit dem Aschegeh. der Bitumina zu stehen, doch ist sie bei Aschegeh. von unter 0,5% belanglos. (Vedag-Buch 9. 144—46. 1936. Berlin.) CONSOLATI.

H. Walther, *Die Wirkung des Lichtes auf bituminöse Anstriche*. In einer Vers.-Reihe wird die Einw. von Licht auf Bitumina verschiedenen Ursprungs u. unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Bei der Einw. von Licht u. Sauerstoff bzw. feuchter Luft findet bei geblasenem Asphaltbitumen eine Abspaltung von sauren Ölen statt. Es wird nachgewiesen, daß diese Oxydationsprodd. nicht aus dem im Bitumen enthaltenen S stammen. Bei Teerpech ist die Oxydation sehr gering, während die Werte für Hochvakuumbitumen zwischen diesen beiden liegen. (Vedag-Buch 9. 147—56. 1936. Schkeuditz, Vedaglaboratorium.) CONSOLATI.

Ernst Roßmann, *Versorgung der deutschen Lackindustrie mit ausländischen Rohstoffen*. Vortrag. Erwähnt wird „Firnagral“ (ungesätt. Anteile von Mineralölen, die im Großbetrieb gewonnen werden) als Ersatz für trocknende Öle. (Farbe u. Lack 1936. 509—11. 21/10.) WILBORN.

Erich Stock, *Über das Oiticicaöl*. II. Teil. (I. vgl. C. 1936. I. 3920.) Oiticicaöl von salbenartiger Beschaffenheit u. mit den Kennzahlen: SZ. 6,23 bzw. 5,98, VZ. 188,7 bzw. 188,9, JZ. (HANUS) 39,1 bzw. 39,49, Unverseifbares 3,16%, Asche 0,018%, F. 38° wurde mit jeweils der gleichen Menge Albertol 111 L, Albertol 111 L + Harzester (1:1), Harzester, Cumaronharz, u. Kongokopal zu Lacken verkocht, u. dabei mit 3% Co- u. 2% Pb-Mn-Trockner (auf Öl- u. Harzmenge berechnet) siccativiert u. mit Lackbenzin (Sangajol) verd. Die Lacke wurden geprüft auf Trockenzeit, Härte, W.-Beständigkeit u. Sodafestigkeit. Es ergab sich, daß aus Oiticicaöl u. Natur- bzw. Kunstharzen einwandfreie Lacke hergestellt werden können. Das Ergebnis der Bewitterungsprüfung dieser Lacke steht noch aus. (Farben-Chemiker 7. 365—67. Okt. 1936.) SCHEIFELE.

Erich Stock, *Über Lacke aus Phthalsäureharzen*. Verss. mit den Alkydalen TO, Tn u. T unter Zusatz von Leinöl- u. Holzölstandöl, KM-Harz, Kopalester u. Dammar. Günstiger Einfluß des letzteren. Die Verss. werden fortgesetzt. (Farbe u. Lack 1936. 485—86. 499—500. 7/10. Krefeld.) WILBORN.

Charles Bogin und **Herbert L. Wampner**, *Maleinsäure zur Verhinderung des Eindickens von zinkoxydhaltigen Lackfarben*. An einer Reihe näher beschriebener Verss. wird gezeigt, daß Maleinsäure das Eindicken von Nitrolacken, die Butyllactat u. Zinkoxyd enthalten, wirksam verhindert, was durch Verhinderung der Agglomeration der gebildeten Zinkverb. zu erklären ist. Zum Vergleich herangezogen wurden Citronen-, Wein-, Bor-, Molybdän- u. Milchsäure u. Phthalsäureanhydrid, die weniger günstige Ergebnisse zeigten. Maleinsäure verhindert auch das Vergilben der weißen Nitrolack-

farben beim Lagern, (Amer. Paint J. 21. Nr. 1. 7—9. 58—64. 12/10. 1936. Terre Haut, Ind., Nordamerika.) WILBORN.

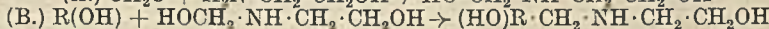
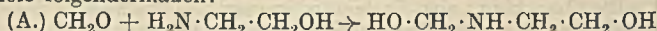
—, *Neuere amerikanische Weichmachungsmittel*. Santizer 8 u. 9 sind Sulfamid-derivv., Santizer B 16, E 15 u. M 17 sind Glykolsäurederivv. Eigg. dieser Weichmacher. (Farbe u. Lack 1936. 450. 16/9.) WILBORN.

Francis Wm. Brown, *Die Chemie der natürlichen und künstlichen Harze*. I. Faktoren, die die Bildung komplexer Moleküle begünstigen. Allgemeine Betrachtungen vor allem an anorgan. Verb. Sehr reakt. Metalle bilden keine polymerisierenden Verb. Einfluß der Nichtmetallkomponente, die in den zur Polymerisation neigenden Verb. in ihrer niedrigsten Wertigkeitsstufe ist. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 18. 9—10. 3/9. 1936.) WILBORN.

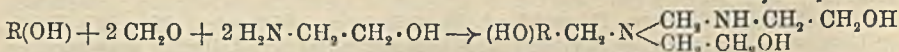
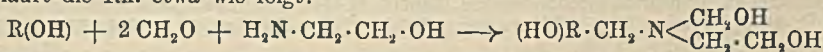
S. S. Wojutzki, *Über die Reinigung von Lärchengummi*. Der senegal. Gummi läßt sich beim Gewebdruck durch sibir. Lärchengummi voll ersetzen. Das Prod. muß aber gereinigt u. gebleicht werden. Zur Bleichung wurde ein besonderes Verf., beruhend auf der Einw. von H₂SO₃, ausgearbeitet. Die Reinigung kann auch mittels Al(OH)₃ auf dem Adsorptionswege erfolgen. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] 5. Nr. 4. 5—6. April 1936.) SCHÖNFELD.

I. W. Woronin, *Venezianisches Terpentin aus der sibirischen Lärche, Larix sibirica L.* Über die Harzbdg. der sibir. Lärchen u. Eigg. des Lärchenterpentins. Das Harz enthielt 17—19,6% Terpentinöl. D.²⁰ 0,860—0,864, [α]_D = 14,6—17,38, SZ. des Terpentinöles 0,45—1,86, n_D²⁰ = 1,4657—1,4702. D. des Terpentinharzes 1,008. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] 5. Nr. 3. 20—25. Nr. 4. 10—13. April 1936.) SCHÖNFELD.

Herman Alexander Bruson, *Die Kondensation der Phenole mit β-Aminoäthanol und Formaldehyd*. Die Kondensation zwischen Phenolen u. Formaldehyd zu Harzen wird durch Amine katalyt. begünstigt. Der Mechanismus dieser Rk. ist noch unbekannt. Dimethylamin u. Piperidin gehen zum Teil in tertiäre Amine über (vgl. D. R. PP. 89 979, 92 309 [1895]). Nach DÉCOMBÉ (C. 1933. II. 2259) entstehen dabei o-Oxybenzylaminoderivv. (vgl. auch BRUSON, C. 1936. II. 1385). Vf. konnte aus Phenolen u. HCHO bei Ggw. von β-Aminoäthanol (I) neben viel Harzprodd., die oft die Hauptmenge bilden, Oxybenzylaminoäthanol isolieren. Durch Variation der Substituenten am Phenolkern gelang es, die Zwischenprodd. zum Teil in reiner kristalliner Form zu erhalten. Phenol selbst versagte bei dieser Rk., ebenso die 3 isomeren Kresole u. Resorcin, hier wurden nur N-haltige Harze beobachtet. — Dagegen führte die Kondensation von äquimolekularen Mengen o-Phenylphenol + HCHO + I zu einem kristallisierten Stoff offenbar der Zus. (C₆H₅)·C₆H₃·(OH)·CH₂·NH·CH₂·CH₂OH, wobei der neue Substituent in o- oder p-Stellung zum phenol. OH sitzt. — p-Phenylphenol gab einen Stoff, der wahrscheinlich die Formel [(C₆H₅)·C₆H₃(OH)·CH₂]₂N·CH₂·CH₂OH hat, eine ähnliche Verb. gibt p-Cyclohexylphenol. Gut definierte kristalline Rk.-Prodd. lieferte p-tert.-Butylphenol, p-tert.-Amylphenol, p-Benzoylphenol, p-Nitrophenol u. 3-Nitro-4-oxytoluol. Die neue Seitenkette —CH₂NH·CH₂·CH₂OH steht hier sicher in o-Stellung zum phenol. OH. — Bei 2,4-Dichlorphenol u. 5-Chlor-2-oxydiphenyl, die eine sehr reaktionsfähige o-Stellung haben, ist diese Seitenkettenposition sicher. — o-Cyclohexylphenol, p-Benzylphenol, p-α,α,γ,γ-Tetramethylbutylphenol u. p-Chlorphenol gaben nur ölige Harze. Vf. erklärt die Bldg. der Oxybenzylaminoäthanol folgendermaßen:



(R = Phenolkern). Wendet man dagegen einen Überschuß von CH₂O oder I an, so verläuft die Rk. etwa wie folgt:



Diese Prodd. können wieder mit CH₂O oder I reagieren u. so entstehen die N-haltigen Harze.

Versuche. Phenylzobenzylaminoäthanol. 51 g o-Phenylphenol, 55 cm³ CH₃OH, 30 g wss., 30%ig. CH₂O dazu unter Schütteln u. W.-Kühlung 18,3 g β-Aminoäthanol (I). Die rote Lsg. blieb 26 Std. bei Zimmertemp. stehen, kristalliner Nd. (33 g). Phenylzobenzylaminoäthanol, C₁₅H₁₇O₂N, Nadeln aus absol. A. (19 g). F. 116°.

Schneller darstellbar aus 60 g wss. HCHO (30%/ig) u. 36,6 g I, gekühlt u. gerührt, bis Geruch nach CH₂O verschwunden, dann 102 g o-Phenylphenol in 100 ccm A. dazu u. 1/2 Stde. unter Rückfluß auf dem W.-Bade erhitzt u. über Nacht bei 0°. Ausbeute: 55 g (38%). — Kondensation von p-Phenylphenol, CH₂O u. I: gab gelbliches Pulver, das aus Bzl. umgelöst wurde. *Prod.* C₂₈H₂₇O₃N, Krystalle; F. 102°. — Kondensation von p-Cyclohexylphenol, CH₂O + I: gab das Rk.-Prod. C₁₅H₂₃O₂N, Krystalle aus CH₃OH, F. 170—171°. — Kondensation von Chlorphenylphenol, CH₂O + I führte zu C₁₅H₁₆O₂NCl, Krystalle aus n-Butanol, F. 182—183°, sl. in A., ll. in 10%/ig. NaOH oder HCl. — *2-Oxy-3,5-dichlorbenzylaminoäthanol*, C₉H₁₁O₂NCl₂, gelbliche Krystalle aus n-Butanol, dann weiße Nadeln, F. 199—200°. *Darst.* aus 16,3 g 2,4-Dichlorphenol in 10 ccm CH₃OH u. 6,1 g I, dazu 3 g Paraformaldehyd, unter Rückfluß auf dem W.-Bade erhitzt. — *2-Oxy-3-nitro-5-methylbenzylaminoäthanol*, C₁₀H₁₄O₄N₂, gelbe Nadeln aus Butanol, F. 205—206°. — *p-tert.-Butyloxybenzylaminoäthanol*, C₁₃H₂₁O₂N, Krystalle aus CH₃OH, F. 127—128°, ll. in 10% NaOH u. 10% HCl. — *p-tert.-Amyloxybenzylaminoäthanol*, C₁₄H₂₃O₂N, Krystalle aus CH₃OH, F. 114°. — *p-Nitrooxybenzylaminoäthanol*, C₉H₁₀O₄N₂, gelbe Nadeln aus A., F. 195—196°. — *p-Benzoyloxybenzylaminoäthanol*, C₁₈H₁₇O₃N, Krystalle aus A., F. 188—189°, l. in verd. Oxalsäure oder Milchsäure. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1741—44. 10/9. 1936. Philadelphia.) BEYER.

Selim Augusti, Systematische Methode zur mikroskopischen Erkennung der Mineralfarben. III. Gelbe Farben. (II. vgl. C. 1935. II. 3306.) Die zu prüfende Farbe wird in kleiner Menge zuerst mit verd. HNO₃ (1—2 Tropfen) erwärmt. I. Bei Auflösung ohne Gasentw.: A) mit schwefelsaurer Strychninlsg. (C. 1935. I. 3573. II. 560) tritt intensive blauviolette Färbung (umschlagend nach Rot) auf: 1. der Farbstoff ist l. in NaOH: a) aus der Lsg. fällt Essigsäure einen gelben Nd.: *Chromgelb* (Pb-Nachweis durch mkr. Rk. mit Cu-Acetat u. KNO₂ oder Tüpfelrk. mit KJ u. SnCl₂); b) Essigsäure fällt keinen Nd.: *Zinkgelb*, Zn-Nachweis mit ammoniakal. Hg(SCN)₂; 2. der Farbstoff ist unl. in NaOH: *Barytgelb* (Ba-Nachweis mit H₂SO₄, Tüpfelrk. mit N-Rhodizonatlsg.); B) keine Färbung mit Strychninlsg.: 1. der Farbstoff ist ohne Rückstand flüchtig: *Auripigment* (As-Nachweis nach Oxydation durch H₂O₂ mit AgNO₃); 2. beim Erhitzen keine Verflüchtigung, aber Rotbraunfärbung: *Massicot* (Pb-Nachweis wie oben). II. Auflsg. in verd. HNO₃ unter H₂S-Entw.: *Cadmiumgelb* (Cd-Nachweis mkr. mit RbCl oder Tüpfelrk. mit Diphenylcarbazid). III. Der Farbstoff ist fast unl. in HNO₃: *gelber Ocker* (Fe-Nachweis in HCl-Lsg. mit KSCN oder als Berliner Blau als Tüpfelrk.). IV. Keine Lsg., aber bei Erwärmen Orangefärbung mit HNO₃ sowie mit NaOH: *Neapelgelb* = Pb-Antimoniat, Sb-Nachweis durch Hydrolyse der Lsg. in Königswasser, Pb-Nachweis durch Tüpfelrk. mit Na₂S. (Mikrochemie 19. [N. F. 13]. 230—38. 1936. Salerno, Techn. Handelsinst., Chem. Labor. [Orig.: italien.]) R. K. MÜLLER.

Hans Wolff und Gerhard Zeidler, Die Verseifungsgeschwindigkeit als neues Hilfsmittel für die Lackanalyse. Da Öle rascher verseifen als Kolophonium- u. Kopal-ester, konnten Vff. eine neue Methode zur angenäherten Best. von fettem Öl in Öllacken ausarbeiten, die mit einiger Abänderung auch für Alkydharzlacke u. für saure Lacke anwendbar ist. (Farben-Ztg. 41. 1009—1010. 1035—36. 17/10. 1936.) WILBORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Pigmenten (Farblacken). Die Lackbildg. aus Farben u. reversiblen kolloiden Substraten, wie Bentonit, Wilkinit, wird in Ggw. von hochwirksamen Netzmitteln durchgeführt. Als Netzmittel sind hochmolekulare organ. HSO₃-Radikal enthaltende Stoffe geeignet. Genannt werden z. B. die Schwefelsäureester des Octyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Octodecyl-, Oleylalkohols, Montanol, Octodecandiol, Taurin, N-Methylaminoäthansulfonsäure u. dgl. (E. P. 453 786 vom 27/3. 1935, ausgl. 15/10. 1936. Zus. zu E. P. 404 041; C. 1934. I. 3662.) NITZE.

Wolfgang Mühlberg, Deutschland, Herstellung von Pigmenten. Man fällt BaSO₄ in Ggw. von Oxy Säuren des Mn derart aus, daß Mn in das Kristallgitter aufgenommen wird. Man kann das färbende Mn auch nach der Fällung zufügen. Mn kann durch andere färbende Schwermetalloxyde ersetzt werden. Dem Prod. kann bei der Fällung durch Mitreißer oder nachträglich Nitrite oder Nitrate, z. B. Ce(NO₃)₃, BaNO₃, BaNO₂, einverleibt werden. Das gemischte Prod. wird darauf geschmolzen oder gegläht. Es können gefärbte oder ungefärbte Verschnittmittel zugesetzt werden. Das Prod. ist auch als *Substrat in Farblacken* verwendbar. Beispiel: Aus 12,64 (Gewichtsteilen)

KMnO₄ wird durch Erhitzen mit 64,0 NaOH u. 100 W. ein Manganatgemisch hergestellt. Zur Lsg. gibt man eine 153 Teile wasserfreie Na₂SO₄ enthaltende Lsg., worauf mit einem geringen Überschuß an BaCl₂ gefällt wird. Der Nd. wird gewaschen u. getrocknet. (F. P. 802 687 vom 25/1. 1936, ausg. 10/9. 1936. D. Prior. 19/2. 1935.) NITZE.

Titan Co., Inc., V. St. A., Herstellung von Calciumsulfat. Schwer oder ll. Verb. des Ca, z. B. CaO, CaCl₂, werden mit H₂SO₄-Überschuß (ca. 35% u. mehr) umgesetzt. Die Rk. soll gänzlich oder teilweise bei Temp. oberhalb 70° durchgeführt werden. Die H₂SO₄ soll 70% oder höher sein. Das Rk.-Prod. wird bei Temp. von 570—750° calciniert u. hat die Struktur des Anhydrids. Insbesondere ist das gewonnene CaSO₄ für die Herst. von Titanpigmenten verwendbar. (F. P. 803 198 vom 29/6. 1936, ausg. 24/9. 1936. A. Prior. 6/2. 1935.) NITZE.

Titanium Pigment Co., Inc., New York, übert. von: Willis F. Washburn, Metuchen Township, Middlesex County, N. J., und Franklin L. Kingsbury, St. Louis, Mo., V. St. A., Herstellung von Titankompositionspigmenten. Eine freie H₂SO₄ enthaltende Ti(SO₄)₂-Lsg. wird mit so viel Oxyd, Hydroxyd, Carbonat der Alkalien, Ammoniums oder Erdalkalien versetzt, daß 2—12% des Ti gefällt werden. Die Fällung wird durch langes Rühren wieder in Lsg. gebracht. Nun wird künstliches CaSO₄, das die Struktur des Anhydrids besitzt, gegebenenfalls noch weitere Füllstoffe, in aufgeschlämmter Form zugesetzt. Die Mischung wird durch Erwärmen hydrolysiert. Der entstehende Nd. wird bei Temp. von 700—1200° calciniert. Auf 10 Teile TiO₂ sollen mehr als 1 Teil CaSO₄ entfallen. (A. P. 2 055 222 vom 2/2. 1935, ausg. 22/9. 1936.) NI.

F. N. Burt Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, und Marc Darrin, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Imprägnier- oder Anstrichmittel z. B. für Holz, Steine, Ziegel, Papier, Pappe oder Asbest, bestehend aus einer Lsg. der wirksamen Stoffe in chloriertem Diphenyl. Besonders geeignet ist das Chlorierungsprod. eines aus 80% Diphenyl u. höheren Ringverb. bestehenden Gemisches, das durch Erhitzen von Bzl. unter Luftabschluß erhalten wird, dem S, Harze, Öle, Fette, Wachse, Teere, Peche, Asphalt, Gilsont, Kreosot oder geeignete Streckmittel zugesetzt werden können. Die Mittel haben feuerfest- u. wasserdichtmachende Eigg. u. sind nicht leitend für Elektrizität. (A. P. 1 994 810 vom 31/12. 1929, ausg. 19/3. 1935.) GRÄGER.

Percival Theel, Jarrettown, Pa., V. St. A., Überzüge. Bei der Herst. haltbarer Überzüge auf Metallen durch Aufbrennen geht man von einer Mischung aus, die eine organ. bei Temp. bis zur Rotglut luftdichte Schutzschicht bildende Komponente enthält. Nach Verbrennen der Schutzschicht bildet sich dann die dauerhafte Schutzschicht aus den anorgan. Stoffen. Beispiel: 446 (Teile) Bleiweiß, 82 Borsäure werden bei 900° geschmolzen; 15 Teile dieser Fritte werden mit 10 Kohlenteer, 3,6 Terpentinöl, 0,5 Alkohol u. 0,5 Mineralöl vom Kp. 360° zugefügt. Der Mischung gibt man noch außerdem 10% ihres Gewichtes an Al-Pulver zu. Die Überzüge sind insbesondere für eiserne Schornsteine u. dgl. geeignet. (A. P. 2 045 982 vom 4/9. 1930, ausg. 30/6. 1936.) NITZE.

S. A. I. G. Soc. Anon. Invenzioni Guadagnin, Palermo, Elastischer unverbrennlicher Überzug, welcher das Durchschwitzen von in Fe-Behältern befindlichem Bzn., Naphtha, Petroleum u. dgl. verhindert, bestehend aus 25% Leim, 25% Graphit, 70% Glycerin u. 43% W. (It. P. 289 927 vom 6/5. 1930.) SALZMANN.

Société Nouvelle des Etablissements I. N. D. R. I., Frankreich, Farblösungen für Druckerei. Die Überzugsmasse besteht aus (100) einer gesätt. Lsg. von MgCl₂, (95) Stärke u. (2—6) wenig trocknendem Öl, z. B. Leinöl. (F. P. 798 670 vom 3/12. 1935, ausg. 23/5. 1936.) KITTLER.

Soc. des Procédés Serge Beaune, übert. von: Serge Beaune, Creteil, Frankreich, Herstellen einer Wischwälze für Druckerei. Ein genau zentrierter Walzenkern wird mit einer aus Gelatine, Wachs, Glycerin, Kreide u. W. bestehenden M. überzogen, mit A. gewaschen, mit gesätt. Alaunlg. behandelt u. poliert. (A. P. 2 043 604 vom 23/5. 1929, ausg. 9/6. 1936. F. Prior. 29/5. 1928.) KITTLER.

Ullstein Akt.-Ges., Julius Bekk und Ernst Strunk, Deutschland, Herstellen von Druckformen aus thermoplast. Kunststoffen durch Gießen oder Spritzgießen. Eine Vorr. wird ebenfalls beschrieben. (F. P. 799 367 vom 17/12. 1935, ausg. 11/6. 1936.) KITTLER.

L. J. O. Grabbe, St.-Gilles-Brüssel, Belgien, Firnis- bzw. Lackverbesserer, besteht aus Aceton, Essigsäure, Glimmer u. äth. Ölen. (Belg. P. 410 870 vom 14/8. 1935, Auszug veröff. 24/12. 1935.) NITZE.

Congoleum-Nairn, V. St. A., Gewinnung harzartiger Stoffe aus trocknenden oder halbtrocknenden Ölen für die Lackherst. Die Öle werden so lange unter O₂-Zufuhr gekocht, bis eine Koagulation von oxydiertem Öl einsetzt, die nicht oxydierten bzw. nicht härtenden Anteile abgetrennt u. das oxydierte Öl mit 5—25% einer 12—22 C-Atome aufweisenden Fettsäure umgesetzt. — *Leinöl* mit einem Zusatz von 0,04% Co-Linoleat wird 10—25 Stdn. unter Einleiten von O₂ auf 80° erwärmt. Diese Behandlung wird abgebrochen, wenn sich eine Probe des Öls nicht mehr klar in Ä. löst. Dann extrahiert man mit der 3—4-fachen Menge PAe. Aus den oxydierten Ölteilen stellt man eine 60—80%ig. Lsg. in Toluol, Xylol oder Naphthen her u. gibt zu dieser z. B. ein Fettsäuregemisch von *Linol-* u. *Linolensäure* u. erhitzt gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, wie AlCl₃, HCl oder Milchsäure 45 Min. am Rückflußkühler. — Die Fettsäuren können auch bereits während der Kochung des Öls anwesend sein oder unmittelbar danach zugesetzt werden. Die Verf.-Prodd. geben mit Celluloseestern hervorragend elast. Überzüge. (F. P. 791 921 vom 29/6. 1935, ausg. 19/12. 1935. A. Prior. 30/6. 1934.) SALZMANN.

Harvel Corp., übert. von: **Frederick M. Damitz**, Irvington, N. J., V. St. A., *Lackrohstoff*. 75 (Teile) *Acajounußschalenfl.* werden mit 25 Kaurikopal auf 320° erhitzt. — Dieses Harz wird wie folgt zu Lack verarbeitet: Nach Zugabe von 40 *Leinöl* erwärmt man erneut auf 320°, fügt 0,75 PbO u. 100 chinesisches Holzöl zu, kühlt auf 300° u. durch weiteren Zusatz von 25 Holzöl auf 240° ab. Nach Zugabe von 1,25 Co-Acetat wird die Temp. 1/2 Stde. auf 412° gehalten, das Gemisch abgekühlt u. mit 400 „Varnolin“ oder Naphtha verd. Der Lack trocknet in 3 Stdn. — Das Harz kann auch mit Asphalt u. Pech angerührt werden; es dient auch zum Verkleben von Papier u. Geweben, welche z. B. zu Röhren verarbeitet werden sollen. (A. P. 2 014 870 vom 27/9. 1932, ausg. 17/9. 1935.) SALZMANN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Walter E. Lawson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Darstellung von Cellulosederivate bzw. Kunstharze enthaltenden Überzugsmassen, Lacken u. dgl.* Man verwendet als Weichmacher mindestens in einer OH-Gruppe durch Alkyl- oder Arylgruppen verätherte Zuckeralkohole. Außer den Derivv. von *Mannit* u. *Dulcit* sind besonders die *Äther des Sorbits*, wie *Äthyl-, Crotyl-, Benzyläther* geeignet. Die Darst. erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe von Alkyl- bzw. Arylhalogeniden. Je nach dem Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe erhält man verschiedenen hoch verätherte Prodd., z. B. einen 2,7 Äthylgruppen enthaltenden Äther, dunkle, zähe Fl.; einen 4,6 Äthylgruppen enthaltenden Äther (I), rotbraun, zähe Fl.; einen 3,8 Crotylgruppen enthaltenden Äther; ferner *Sorbitmonobenzyläther*. — Die Massen haben z. B. folgende Zus.: 12 (Teile) Cellulosenitrat, 7 I, 9 Chromorange, 9 Damar, 30 Toluol (II), 20 Äthylacetat, 5 Butylacetat, 8 Butanol oder 20 Metastyrol, 6 I, 24 II. (A. P. 2 047 972 vom 17/10. 1930, ausg. 21/7. 1936.) DONLE.

Soc. Francaise Duco, Frankreich (Seine), *Herstellung von aliphatischen Estern*. Man kondensiert ungesätt. Carbonsäuren mit weniger als 12 C-Atomen, gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, wie H₂SO₄, HCl, Benzolsulfonsäure, u. eines Lösungsm., wie Toluol, Dichloräthylen, Xylol, CCl₄, mit einem Oxyäther, wie *Diäthylenglykol (I)*, *Triäthylen-, Dipropylen-, Dibutylenglykol*, ihre *Monoalkyläther*, die *Polyglycerine*, die *Mono- u. Polyalkyläther des Sorbits, Erythrits, Glycerins, Pentaerythrits, Trimethylolpropan*s. — Ein Gemisch bestehend aus 212 g I, 430 g *Crotonsäure (II)*, 250 g *Dichloräthylen* u. 1 g H₂SO₄ werden bis zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung der theoret. W.-Menge wird abgekühlt, mit verd. Sodalsg. gewaschen u. unter 3—5 mm Druck bei 150—180° dest. An Stelle von II können *Vinylessig-, Vinylacryl-, Propylidenessig-, Äthylidenpropion-, Vinylpropion-, Butylenessig-, Propylidenpropion-, Hydrosorbin-, Sorbin-, Undecylensäure* oder andere ungesätt. Carbonsäuren verwendet werden. Die Ester finden als *Lacke, Email* oder *Plastifizierungsmittel* Verwendung. Mit *Cellulosederivv., Acetylcellulose, natürlichen oder künstlichen Harzen* oder anderen plast., organ. Stoffen werden Stoffe erhalten, die zur Bekleidung von Metall, Holz, Papier oder Segeltuch oder zu plast. Prodd. für Toilettengegenstände oder andere, z. B. *unzerbrechliches Glas*, Verwendung finden. Folgende Mischungen seien z. B. angeführt: 12 (Teile) *Celluloseacetat*, 6 *Diäthylenglykoldicrotonat*, 182 Lösungsm.; 12 *Nitrocellulose*, 16,3 *Pigment*, 3,5 *Damarharz*, 4 *Disorbat* des *Monoäthyläthers* des *Trimethylolpropan*s, 160 Lösungsm. Die Lacke liefern in wenigen Min. trocknende u. gut haftende Überzüge. (F. P. 795 616 vom 25/7. 1935, ausg. 18/3. 1936. A. Prior. 26/7. 1934 [E. I. Du Pont de Nemours & Co.])

NEUBS.

American Cyanamid & Chemical Corp., Del., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Weichmachungsmittel für Celluloseabkömmlinge, Harze u. dgl.* Als solche verwendet man die Ester von Säuren der Zus. $R \cdot CH_2 \cdot R' \cdot COOH$, worin R Aryl, R' Aryl oder Alkyl ist. Man stellt die Säuren her, indem man die durch FRIEDEL-CRAFTS'sche Rk. von Dicarbonsäuren bzw. ihren Anhydriden gewonnenen Ketosäuren reduziert oder indem man Phthalid mit cycl. KW-stoffen u. dgl. vereinigt. Z. B. kann man *Toluyl-, Acenaphthoyl-, Fluorenoylbenzoesäure* zu geeigneten Säuren reduzieren. Geeignete Säuren sind z. B. *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Cyclohexyl-, Tetrahydrofurfuryl-, Benzyl-, Naphthyl-, hydrierte Naphthylbenzoesäure, Benzylacryl-, Benzylpropionsäure*. An Estern sind genannt: *Benzylbenzoesäureäthylester (I), Naphthylmethylbenzoesäurebutylester, gemischte Toluyl- bzw. Benzylbenzoesäureamylester, Benzylpropionsäure- u. Tetrahydronaphthylmethylbenzoesäuremethylester, Acenaphthylbenzoesäureäthyl- u. -butylester usw.* — Z. B. werden 85 (Teile) eines Glycerinphthalsäureharzes, das frisch bereitet u. ziemlich hart, aber nicht unerschmelzbar ist, mit 15 I gemischt, unter Rühren auf 150° erhitzt, bis eine homogene M. entstanden ist. Man kann Füllmittel u. dgl. zusetzen. (A. P. 2 044 612 vom 30/7. 1931, ausg. 16/6. 1936.) DONLE.

C. O. J. Desmanet, Brüssel, Belgien, *Abbeizmittel*, besteht aus Ammoniak soda, Mehlstoffen, schwarzer Seife u. Essig. Es wird mit h. W. gemischt. (Belg. P. 411 316 vom 17/9. 1935, Ausz. veröff. 11/2. 1936.) NITZE.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wharton, N. J., *Entfärben von Harz*. Man löst das Harz in *Gasolin, Pae., Terpentin* o. dgl. Dann gibt man einen Stoff I zu, der an sich nicht fähig ist, die Farbstoffe herauszulösen, sondern diese Eig. erst durch einen zweiten Zusatz II bekommt. Die farbstoffhaltige Schicht wird abgetrennt, die Harzlsig. mit W. gewaschen u. das Lösungsm. abgetrieben. Genannt sind u. a. für I: *o-Chlorphenol, Chinolin, Benzylalkohol, Allylalkohol, Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton, Kresol, Pyridin, Salicylsäure, 2,4-Dichlorphenol, Phenacetin*; für II: zwei- u. dreiwertige Alkohole, wie *Glycerin, Äthylen-, Propylen-, Diäthylenglykol, Furfuröl*. (A. P. 2 043 513 vom 25/4. 1930, ausg. 9/6. 1936.) VIELWERTH.

Newport Industries, Inc., übert. von: **Carlisle H. Bibb**, Pensacola, Fla., V. St. A., *Aufarbeitung von Kienöl*. Man erhitzt mit verd. (25%/ig.) H_2SO_4 , um *Terpineol (I)* in *Terpinkhydrat* überzuführen, entfernt die Säure, wäscht mit W., fügt Alkali hinzu, treibt die öligen Teile mit W.-Dampf über, säuert den Rückstand an, setzt die Dest. fort u. gewinnt hierbei rohes I, das nun gereinigt wird. — Die öligen Teile, welche *Methylchavicol (II), Fenchylalkohol (III), Borneol (IV), Campher (V), KW-stoffe, tertiäre Alkohole, wie Dihydroterpineol*, enthalten, werden mit Alkali erwärmt, wobei II in *Anethol (VI)* umgelagert wird. Man fraktioniert im Vakuum u. erhält 2 Hauptfraktionen, deren erste bis zu 64° unter 10 mm Druck sd KW-stoffe, deren zweite, die genannten, bis 100° unter demselben Druck sd. Alkohole usw. enthält. VI bleibt als Rückstand u. kann für sich bei 107—110° rektifiziert werden. Die Fraktion 64—100° wird nun mit Dehydrierungskatalysatoren (Ni-, Cu-Carbonat u. dgl.) auf 175—220° erhitzt; sekundäre Alkohole, wie III u. IV, gehen in die entsprechenden Ketone *Fenchon (VII)* bzw. V über; die anwesenden ungesätt. Verb. werden durch den freiwerdenden H_2 teilweise hydriert. Man fraktioniert nun wieder bei 10 mm u. erhält folgende Fraktionen: 1. KW-stoffe bis 66°, 2. rohes VII, 66—79°; 3. krystallisierbarem V, 79—86°; 4. V enthaltendes Öl, 86—91°; 5. tertiäre Alkohole, 91—95°; 6. Katalysator enthaltenden Rückstand. Man kann die Fraktionen weiterhin reinigen. (A. P. 2 052 742 vom 25/11. 1935, ausg. 1/9. 1936.) DONLE.

Henri Lavoisier, Frankreich (Seine), übert. von: **D. Gardner**, *Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Harzen*. Man dest. *Bernstein, Kolophonium, Terpentinsel* oder andere Harze, gegebenenfalls im Vakuum, in Ggw. von Stoffen, die gleichzeitig reduzierend u. dehydrierend wirken, wie *Metallcarbid* oder *-silicide*, z. B. des Ca oder man arbeitet zunächst unter Zusatz reduzierend wirkender Stoffe, wie *Kalk* oder *Baryt*, u. hierauf in Ggw. von Dehydrierungsmitteln, wie H_2SO_4 auf Bimsstein, Kieselgur oder Asbest. Aus Bernstein erhält man ein Gas-Dampfgemisch, aus dem man die bei gewöhnlicher Temp. fl., in der Hauptsache arom. KW-stoffe durch Abkühlen abtrennen kann. Die nicht verflüchtbaren Gase bestehen in der Hauptsache aus Methan, Äthylen, Propylen u. etwas Bzl. Es hinterbleibt ein Rückstand, der aus einem Gemisch von Metallcarbonat oder -silicat, Harzkoks u. harzigen Stoffen besteht u. der ein neues Prod. darstellt u. in bekannter Weise zu einem sehr wider-

standsfähigen synthet. Harz verarbeitet werden kann. (F. P. 799 439 vom 14/3. 1935, ausg. 12/6. 1936.)

PROBST.

G. S. Petrow, U. S. S. R., Kondensation von Phenol und Acetaldehyd. Die Kondensation erfolgt unter Zusatz von HCHO oder Furfurol in saurer Lsg., wobei an Stelle von Acetaldehyd Acetaldehydammoniak verwendet wird. Die Weiterverarbeitung wird in üblicher Weise durchgeführt. (Russ. P. 47 696 vom 13/6. 1935, ausg. 31/7. 1936.)

RICHTER.

G. S. Petrow, U. S. S. R., Phenolaldehydharze. Die Kondensation der Phenole mit den Aldehyden erfolgt unter Zusatz von Veresterungsprodd. oxydierter KW-stoffe. — Oxydiertes Vaselineöl mit D. 0,905, das 25% Säuren enthält, wird unter Zusatz von Mineralölsulfonsäure mit A. verestert u. nach dem Abdestillieren des überschüssigen A. den Kondensationskomponenten in einer Menge von 10—25% zugesetzt. (Russ. P. 47 697 vom 26/7. 1935, ausg. 31/7. 1936.)

RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Aldehydphenolkondensationsprodukten. An Stelle der im Hauptpatent genannten Phenole kann man auch z. B. *Chlorkresole* ($\text{CH}_3\text{:OH:Cl} = 1:4:3$ bzw. $1:2:6$), *m-Chlorphenol*, *p-Kresol*, *Phenol*, *2,6-Dichlorphenol*, *4-Chlor-1-naphthol* mit Aldehyden, wie CH_2O , Benzaldehyd-o-sulfonsäure, umsetzen. (It. P. 288 050 vom 3/10. 1929. D. Prior. 10/10. 1928. Zus. zu It. P. 267 908; C. 1935. I. 4451.)

DONLE.

M. W. Ssobolewski, U. S. S. R., Phenolformaldehydharze. Phenol (I) u. HCHO werden in üblicher Weise in zwei Stufen kondensiert, wobei jedoch das in der ersten Stufe erhaltene Novolakharz zunächst gewaschen, in A. oder einem anderen organ. Lösungsm. gel. u. dann erst nach Zusatz von HCHO in Ggw. eines Katalysators weiter kondensiert wird. — 10 (Teile) I werden mit 80 35%ig. HCHO u. 1 H_3PO_4 1—2 Stdn. kondensiert. Das erhaltene Harz wird gewaschen, bei 110—180° getrocknet u. zerkleinert. 100 des zerkleinerten Prod. werden in 50 A. gel. u. nach Zusatz von 35—50 35%ig. HCHO u. 0,5 Na_2CO_3 2—3 Stdn. weiterkondensiert. (Russ. P. 47 817 vom 19/11. 1935, ausg. 31/7. 1936.)

RICHTER.

Établissements Lambiotte Frères und Jean Lichtenberger, Frankreich, Kondensationsprodukte aus Harnstoff (I), Formaldehyd und H_2S . Ausführungsform des Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß 1 Mol. H_2S in 2 Moll. 40%ig. CH_2O -Lsg. bei $\text{pH} = 3$ bis 12, vorzugsweise 6—8, absorbiert wird u. man das labile, l. Rk.-Prod. ($2\text{CH}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}$) mit 1 Mol. I kondensiert, die M. im Vakuum bei $\text{pH} = 3$ —4,5 einengt, bei 70—80° trocknet. Man kann auch weniger als 1 Mol. H_2S verwenden u. das Rk.-Prod. mit mehr als 1 Mol. I kondensieren. (F. P. 46 435 vom 5/7. 1935, ausg. 3/6. 1936. Zus. zu F. P. 722 289; C. 1932. II. 627.)

DONLE.

Établissements Lambiotte Frères und Jean Lichtenberger, Frankreich, Kondensationsprodukte aus Harnstoff (I), Formaldehyd und H_2S . Ausführungsform des Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß 0,1—0,25, vorzugsweise 0,20 Moll. H_2S in 2 Moll. CH_2O u. 1 Mol. I bei 10—40°, vorzugsweise 25° u. $\text{pH} = 3$ —8, vorzugsweise 6,0—6,5, absorbiert werden u. man das Rk.-Prod im Vakuum bei 40—43° u. $\text{pH} = 5,0$ bis 6,5, vorzugsweise 6,0, bis auf ca. 80 Gew.-% einengt. — Z. B. leitet man in 300 ccm 40%ig. CH_2O -Lsg. ($\text{pH} = 6,0$ —6,5) 44,8 l (2 Moll.) H_2S u. gibt $\frac{1}{10}$ dieser Lsg. zu einer 270 ccm 40%ig. CH_2O -Lsg., 15 ccm k. gesätt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg. u. 120 g (2 Moll.) I enthaltenden Lsg., erwärmt auf dem W.-Bad auf 90—92°, filtriert, dampft im Vakuum bei $\text{pH} = 5,5$ —6,0 auf 75,80% ein. Klares, mit W. mischbares Prod. (F. P. 46 436 vom 5/7. 1935, ausg. 3/6. 1936. Zus. zu F. P. 722 289; C. 1932. II. 627.)

DONLE.

Lucien Sagod und Paul Michaute, Frankreich (Seine), Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationserzeugnissen in Gegenwart von Sulfonamiden. Diese Amide, besonders *p-Toluolsulfamid* (I), dienen als Katalysatoren u. zur Bindung überschüssigen Aldehyds. Dabei wird in Ggw. pulverisierter Metalle, vor allem von Zn, gearbeitet, sowie gegebenenfalls von ll. Stoffen wie organ. Salze u. A. Die erhaltene Lsg. wird vorteilhaft im Vakuum eingedampft, bis bei gleichbleibendem Unterdruck die Temp. des sd. Sirups in 5 Min. um 4—5° steigt. — Zu einer Mischung aus 25 kg Harnstoff u. 5—10 kg I fügt man 70—75 kg 40 Vol.-%ig. HCHO u. 400 g pulverisiertes Zn. Nach dem Erhitzen unter Rückfluß wird filtriert u. das W. bis auf 10% abdest. Durch organ. Säuren, l. Salze oder A. kann das Gelieren u. Polymerisieren herbeigeführt werden. (F. P. 803 129 vom 8/6. 1935, ausg. 23/9. 1936.)

DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Frederick Carver Wagner, Wilmington, Del., V. St. A., Darstellung von Kunstharzen.** Lsgg. mehrwertiger Phenole [*Resorcin* (I), *Orcin*, *m-Xylorcin*, *1,3-Dioxycyclohexylbenzol*, *Brenzcatechin*, *Hydro-*

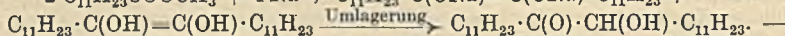
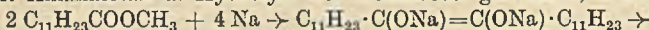
chinon, 1,2,4-Trimethyl-3,6-dioxybenzol, Isopropylbrenzcatechin, α,α' -Dioxyppyridin, 2,6-Dioxy-naphthalin, Anthrahydrochinon, *p,p'*-Dioxydiphenyl, *p,p'*-Dioxydiphenyl-äther, *p,p'*-Dioxydiphenylsulfid, *p,p'*-Dioxybenzophenon, *p,p'*-Dioxydiphenylsulfon, *p,p'*-Dioxydiphenyldisulfid, Di-(4-oxy-3-methylphenyl)-, Di-(4-oxy-3,5-dimethylphenyl)-, Di-(4-oxy-3-methyl-5-chlorphenyl)-, Di-(4-oxy-3-chlorphenyl)-, Di-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-sulfon, Di-(4-oxyphenyl)-methylmethan, -methyläthylmethan, -propylmethan, -dipropylmethan, -phenylmethan, Di-(4-oxyphenyl)-, Di-(4-oxy-3-chlorphenyl)-, Di-(4-oxy-3-methylphenyl)-, Di-(4-oxy-3-methyl-5-chlorphenyl)-, Di-(4-oxy-3,5-dimethylphenyl)-, Di-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-dimethylmethan, Phenolphthalein, Resorcinphthalein, Thymolphthalein, Eosin, Pyrogallol, Phloroglucin, Trioxynaphthalin, Tetraoxybenzol, Biresorcin, Tetraoxydiphenyl, Oxyxanthon] oder ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze in W., A., KW-stoffen u. dgl. werden mit den Chloriden von zweibas. Carbon- u./oder Sulfon- bzw. Sulfinsäuren [Bernstein-, Adipin-, Citronen-, Tricarballyl-, Sebacin-, Ketobernstein-, Hexahydrophthal-, Itacon-, Diphen-, Naphthal-, Chinolin-, Phthalsäurechlorid (II)] zum Sieden erhitzt, unverändertes Säurechlorid mit Alkali neutralisiert, das Prod. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Ein Teil des mehrwertigen Phenols kann durch ein einwertiges Phenol (Phenol, Kresol, Xylenol, *p*-Oxydiphenyl), ein Teil des mehrbas. Säurechlorids durch ein einbas. Säurechlorid [Acetyl-, Benzolsulfon-, Stearin-, Abietin-, Hydroabietin-, Benzoesäurechlorid (III), Chloride der aus Ricinus-, Baumwollsaat-, Chinaholz-, Leinöl erhältlichen Fettsäuren] ersetzt werden. Auch Alkohole, Säuren, Öle können zugegen sein. Man kann die Prodd. gemeinsam mit üblichen Zusätzen, wie Cellulosederiv., Harze, Lösungsm., Füll-, Farbstoffen u. a., in der Bereitung von Lacken, Binde-, Imprägniermitteln usw. verwenden. — Z. B. werden 110 (Teile) I (1 Mol) in einer Lsg. von 80 NaOH (2 Mol) in 1000 W. gel., tropfenweise mit 203 II (1 Mol) versetzt, allmählich zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung erhält man ein gelbes, sprödes, thermoplast. Prod., l. in Toluol u. A. — 203 II werden tropfenweise zu einer Lsg. von $\frac{7}{6}$ Mol Di-(4-oxyphenyl)-dimethylmethan (IV) u. $\frac{1}{4}$ Mol *o*-Kresol in Toluol gegeben, 2—4 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung erhält man ein rotbraunes, hartes Prod., l. in aromat. KW-stoffen u. A.-Toluolmischungen. — Aus III, II u. IV ein in Chinaholzöl teilweise l. Prod. (A. P. 2 035 578 vom 1/4. 1933, ausg. 31/3. 1936.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Merlin Martin Brubaker, Wilmington, Del., und Raymond Einnon Thomas, Newburgh, N. Y., V. St. A., Darstellung von Kunstharzen. Ein mehrwertiger Alkohol, eine mehrbas. Säure u. ein trocknendes Öl oder ein Harz u. dgl. werden auf 180—200° erhitzt, nach u. nach mit einem Amin versetzt, die M. 4—10 Stdn. auf 200—225° erhitzt, zu dem noch in geschmolzenem Zustande befindlichen Harz gegebenenfalls ein Lösungsm., wie Toluol, Xylol, Mesitylen, aliphat. KW-stoffe u. dgl., zugesetzt. Man verwendet ca. äquivalente Mengen an sauren Stoffen (Säure, Harz, Öl) u. Alkohol; primäre Amine werden in äquivalenten, sekundäre Amine in halbäquivalenten Mengen zugegeben. An Aminen werden verwendet: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Diäthyl-, Tributyl-, Diphenyl-, Naphthyl-, Triphenyl-, Methylcyclohexyl-, Cyclohexylamin, Äthylendiamin, Methyl-, Butyl-, Dimethylanilin, Äthyl-*p*-toluidin, Toluidin, Aminophenole, -anthrachinone, *m*-Phenylendiamin, Anilin, Benzidin, Pyrrol, Pyrrolidin, Piperidin, Chinolin, hydrierte Picoline, Kollidine, Lutidine, Chinoline, Acridine, Anthrapyridine; ferner Isatin, Phthalimid, Succinimid usw. Von den bei der Kunstharzbereitung üblichen Säuren u. Alkoholen werden Phthalsäureanhydrid (I) u. Glycerin (II) bevorzugt. — Z. B. werden 74.4 (Teile) I, 133.6 Leinölsäuren, 62.2 Chinaholzölsäuren u. 196.5 II auf 190° erhitzt, bis eine Probe beim Abkühlen klar u. homogen bleibt. Dann fügt man innerhalb 30—45 Min. 36.5 *Mono-n-butylamin* zu, erhitzt ca. 4 Stdn. auf 200°, fügt noch in der Hitze Xylol zu. SZ. 30. — Man kann die Prodd. auf Lacke, Überzüge, Emails u. dgl. weiter verarbeiten. (A. P. 2 048 778 vom 31/8. 1931, ausg. 28/7. 1936.) DONLE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Harzartige Kondensationsprodukte. Polymerisierte Fettsäuren von trocknenden oder halbtrocknenden Ölen (I) oder ihre Alkylester werden durch eine Vakuumdest. von den unpolymerisierten Bestandteilen befreit u. nun mit mehrwertigen Alkoholen u. Polycarbon- bzw. Harzsäuren oder Mischungen derselben unter Erhitzen kondensiert. Als I werden genannt: Lein-, Holz-, Perilla-, Sonnenblumenkern-, Oiticica-, Sojabohnen-, Menhaden-, Mohn-, Rüb-, Sardinen-, Kautschuksamenöl. — 1000 (Teile) Leinölfettsäuren werden in einer CO₂-Atmosphäre etwa 18 Stdn. auf 265—275° erhitzt u. nun bei einem Druck von 2 bis 3 mm Hg dest. Man erhält ein bei etwa 200° übergehendes Destillat in einer Menge

von 250. 34 Glycerin u. 113 Kolophonium werden unter Röhren in einer CO₂-Atmosphäre auf 245—270° erhitzt, worauf man 226 des oben erhaltenen Destillationsrückstandes zugibt u. 12—14 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Man erhält eine ölige M. Die Prodd. werden zur Herst. von Firnissen, Lacken u. dgl. verwendet. (Holl. P. 39 111 vom 15/11. 1934, ausg. 15/9. 1936. E. Prior. 15/11. 1933.) SCHWECHTEN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Virgil L. Hansley** und **Norman D. Scott**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Darstellung von Kunstharzen*. Man schm. Polycarbonsäuren [*Phthalsäureanhydrid* (I), *Fumar*, *Malein*, *Wein*, *Citronen*, *Salicylessig*, *Diphen*, *Naphthal*, *Pyromellit*, *Bernstein*, *Aminobernstein*, *Adipinsäure* (II), *substituierte Phthalsäuren*] u. Dialkyläthylenglykole der Zus. R·CH(OH)·CH(OH)·R, worin R unverzweigte aliph. KW-stoffreste von mindestens 9 C-Atomen, [*symm. Dinonyl*, *Didecyl*, *Diundecyl* (III), *Ditridecyl*, *Dipentadecyl*, *Diheptadecyl*, *Dinonadecyl*, *Dinonacosyläthylenglykol*], bei ca. 200° 1 Stde. zusammen. Die Glykole gewinnt man durch katalyt. Hydrierung der entsprechenden Acyloine. Z. B. werden 8,4 g des Acyloins aus Laurinsäure, C₁₁H₂₃·CO·CH(OH)·C₁₁H₂₃, mit Pt-Oxydkatalysator in Cyclohexan bei 20—25° u. 1 at 7 Stdn. behandelt. 5,6 g (66,5%) racem. (hochschm.) Form von III, F. 123—124°; aus der Mutterlauge 2,5 g (29,8%) der niedrig schm. Form, F. 60—80°, die vermutlich ein äquimolekulares Gemenge aus hochschm. u. meso-Form ist. — Die Acyloine werden durch Rk. von Fettsäureestern mit Alkalimetall u. Hydrolyse der Metallverb. gewonnen, z. B. gemäß:



Aus 28,68 I u. 71,32 III dunkles, balsamartiges Prod., l. in aliph. KW-stoffen u. Äthern, SZ. 21. — Aus 28,4 II u. 71,6 III Prod. von der SZ. 38. — Aus 19,83 Glycerin, 42,17 I, 6,85 III, 31,15 Leinölsäure zähe Fl., SZ. 44,5. — Man kann trocknende Öle, Cellulosederivv., Harze, Wachse, Füllstoffe usw. zusetzen. (A. P. 2 035 314 vom 2/4. 1934, ausg. 24/3. 1936.) DONLE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Rowland Hill** und **Eric Everard Walker**, Manchester, England, *Darstellung von Kunstharzen*. Eine mehrbas. Säure oder ihr Anhydrid wird mit einer Mischung aus einem vielwertigen u. einem zweiwertigen Alkohol kondensiert; oder getrennt mit einem vielwertigen u. einem zweiwertigen Alkohol kondensiert, die beiden entstandenen Harze zusammengesmolzen. Den zweiwertigen Alkohol kann man durch ein Glykolderiv., in dem alle bis auf eine OH-Gruppe veräthert sind, ersetzen. (Can. P. 353 954 vom 24/4. 1930, ausg. 5/11. 1935.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Henry S. Rothrock**, Wilmington, Del., V. St. A., *Synthetische Harze*. Man polymerisiert carbocycl. Epoxyverb., in denen ein O-Atom an zwei benachbarte C-Atome des Ringes gebunden ist (z. B. *Cyclohexenoxyd* (I), *1,4-Dihydronaphthalinoxyd*) bei gewöhnlichem Druck u. Temp. in Ggw. von Katalysatoren, wie wasserfreiem AlCl₃, SnCl₄ (II), FeCl₃. — Zu 150 I werden unter Kühlung u. starkem Röhren tropfenweise 18 II zugegeben, worauf die Mischung eine Stde. bei 70° gerührt wird. Die h. Mischung wird unter Röhren in eine sd. Mischung aus A. u. konz. HCl gegossen. Die ausgefällte M. wird dann mit h. A. gewaschen u. im Vakuum bei 100° getrocknet. Man erhält ein helles, transparentes Harz, das in Toluol, Holzöl u. aliph. KW-stoffen l. ist u. zur Bereitung von Lacken u. Überzügen dienen kann. (A. P. 2 054 099 vom 17/12. 1935, ausg. 15/9. 1936.) SCHWECHTEN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Polymerisieren von Halogen-2-butadien-(1,3)* in wss. Emulsion zusammen mit anderen polymerisierbaren Stoffen (*Acryl*- oder *Methacrylsäureester*, *-nitrile*, *Vinylester*, *Vinylchlorid*, *Methylenäthylmethylketon*, *Isopropenylmethylketon*, *Vinylmethylketon*, *Styrol*, *Vinylnaphthalin* in Mengen von 1—50%) mit Ausnahme des Butadien-(1,3). Man erhält plast., gut vulkanisierbare Massen. (F. P. 803 563 vom 19/3. 1936, ausg. 3/10. 1936. D. Prior. 23/3. 1935.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Polymerisieren von Styrol*, seinen Analogen oder Homologen oder deren Mischungen mit aliph. Diolefinen (*Butadien*, *Isopren*, *2,3-Dimethylbutadien*, *Piperylen*, *Chlorbutadien*) unter starkem Röhren mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, ihren Mischungen oder Legierungen in Ggw. von Stoffen, die nicht oder kaum mit den Metallen, aber leicht mit Metall-Styrol-additionsprodd. reagieren (z. B. Äthylen-, Vinyl-, Benzylchlorid, 1,2-Dibromcyclo-

hexan, Chlorchinaldin, α -Chlor- oder -Bromnaphthalin, Chloroxychinaldin, Dioxan u. seine Derivv., Vinyläthyl-, -butyläther, Äthylpropenyläther, Vinylisopropyläther, Allyläthyläther, α -Phenyläthylvinyläther, Vinylphenyläther, α - oder β -Naphthylvinyläther, Cyclohexenyldelta-2,3-äthyläther, Dibutylacetal, Äthylenacetal, das Acetal des Crotonaldehyds u. 1,3-Butylenglykols, des Acroleins u. 1,3-Butylenglykols, Crotonaldehyd, Aceto-, Benzophenon, Diäthylphthalat, Äthylorthoformiat, H₂). (F. P. 802 707 vom 5/2. 1936, ausg. 14/9. 1936. D. Prior. 6/2. 1935.) PANKOW.

Sander's Chemical Products Ltd., Loughborough, *Herstellung weicher dehnbarer Polyvinylverbindungen (Polyacrylsäure-, Polyitaconsäureester, Polyvinylacetat, teilweise veresterter u. acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylformaldehydacetat, Polyvinylalkohol)*. Gegenstände, wie Häute oder Filme aus diesen Polymerisaten, die zur Herst. von Schallplatten, Diaphragmen, Ärztehandschuhen, Badekappen dienen können, werden mit Halogen-KW-stoffen (I) mit mehr als 1 C nachbehandelt (z. B. durch Eintauchen oder Aufstreichen). Solche I sind: Olefinchloride, Äthylendichlorid u. -trichlorid. — Man behandelt z. B. einen Polyvinylalkoholfilm 6 Stdn. mit einer Mischung aus 50 (Teilen) Glykol, 45 Eg. u. 5 Äthylentrichlorid. I kann Weichmacher enthalten. (Ind. P. 22 230 vom 21/10. 1935, ausg. 1/8. 1936.) PANKOW.

Du Pont Viscloid Co., V. St. A., *Polymerisieren von Methacrylsäureestern (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Phenylester, Glykoldimethacrylat)* in einem kräftigen Mischer, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, wobei die Polymerisation durch Erhitzen eingeleitet u. bis zum Ende der Polymerisation kräftig gerührt wird, so daß das Polymerisat in Form von Körnern anfällt. Dem Monomeren können Füllstoffe, wie Holzmehl, α -Cellulosekarton, Papier, Ton, Gips, Baryt, Talkum, Asbest, Pigmente, Metallpulver, Fischsilber, Wachs, Al-Palmitat, Zn-Stearat, Stearinsäure, geringe Mengen von Lösungsm. (Hexan, W., Äthanol, Methanol), Peroxyde, Poly-methacrylsäuremethylester zugesetzt werden. Die Polymerisation kann vorzeitig abgebrochen werden. Auch Weichmacher können zugegeben werden; als solche sind genannt: Dimethyl- bis Diamylphthalat, Diphenylphthalat, Triphenyl-, Trikresyl-, Tributylphosphat, p-Toluol-, Äthyl-p-toluolsulfonamid, Methylcyclohexanon, Dibenzylin, Dieresylin, Triacetin, -butyrin, -propionin, chloriertes Naphthalin, Butylcyclohexylphthalat, Diphenylmethan, tertiäres p-Amylphenol, β -Naphtholäthyläther, Benzylbenzoat, Äthylenglykoldibenzoat, Äthylactat, Dibutyl-, Diisoamyltartrat, Diäthoxy-, Dibutoxyäthylphthalat, Diäthylenglykoldiisobutyrate, Dixyläthan, Ricinusöl, Campher, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Äthoxyäthylbenzoylbenzoat, Methylcyclohexyladipat. (F. P. 803 009 vom 6/3. 1936, ausg. 21/9. 1936. A. Prior. 8/3. 1935.) PANKOW.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung pulver- bis perlförmiger Vinylpolymerisate (Acrylsäure-, Methacrylsäureester, Vinylacetat, Styrol oder deren Mischungen)*. Man suspendiert die Monomeren unter Rühren in einer wss. Dispersion pulverförmiger Stoffe (Kaolin, Talkum, BaSO₄, Kieselgur, Al(OH)₃, pulverförmiges Methacrylsäuremethyl- oder -äthylesterharz), die in Mengen von ca. 1—10% angewandt werden, polymerisiert u. wäscht das Polymerisat aus, das gewalzt oder gel. werden kann. Durch Zusätze wie etwas Tetralin, kann man zu weichen, l., niedrig polymeren Stoffen gelangen. Man kann diese pulverförmigen Stoffe auch beim allmählichen Einrühren des Monomeren in das W. entstehen lassen; man löst z. B. FeCl₃ (AlCl₃, SnCl₄, SbCl₅) in dem Monomeren u. gibt dieses tropfenweise in das W., wobei das Fe(OH)₃ entsteht. (F. P. 803 171 vom 5/12. 1935, ausg. 24/9. 1936, D. Prior. 31/12. 1934 u. 20/2. 1935.) PANKOW.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, *Herstellung von Polymerisatplatten*. Polymerere Methacrylsäuremethyl- oder -äthylester, Styrol, die Mischungen dieser Polymeren oder deren Mischpolymerisate miteinander oder mit anderen polymerisierbaren Verb., wie Vinylacetat, werden bei erhöhter Temp. in Formen, zweckmäßig zwischen Glasplatten gepreßt, so daß sie nach dem Erkalten u. Entfernen aus der Form hochpolierte Oberflächen besitzen, die entsprechend der Ätzung oder Mattierung der verwendeten Glasplatten oberflächlich gemustert sein können. Durch Zusatz von etwas Öl oder Tricresylphosphat zu den Polymerisaten wird das Entfernen aus der Form erleichtert. Die Polymerisate können Weichmacher, Farbstoffe, opalisierende Stoffe, Celluloseester, -äther, Kautschuk, Guttapercha usw. enthalten. Man kann auch die entsprechenden Monomeren oder Halbpolymerisate in flachen Formen mit Wänden aus Glas polymerisieren, die an den schmalen Seiten mit Papier verklebt sind u. durch nachgiebige Stoffe, wie Gelatine, Kautschuk, Papier, im nötigen Abstand voneinander gehalten

werden, so daß die Glasplatten etwas gegeneinander beweglich sind. In diesem Fall erhält man gleich fertige Polymerisatplatten. (F. P. 803 169 vom 5/12. 1935, ausg. 24/9. 1936. D. Prior. 6/12. 1934.) PANKOW.

Brunswick-Balke-Collender Co., Chicago, Ill., übert. von: **Walter Wollaston**, North Muskegon, Mich., V. St. A., *Kunstharzpreßmasse*, bestehend aus Harnstoff-CH₂O-Harz (I), Phenol-CH₂O-Harz (II), einem Weichmachungsmittel u. Füllstoff. — Man vermischt unter Erwärmen 40—70% I, 5—20% II, 1—10% Glycerin-Phthalsäureanhydrid-Harz, Glycerin oder Dibutylphthalat u. Füll- u. Farbstoff, pulvert die M. u. verpreßt sie h. zu Blöcken, die dann durch mechan. Bearbeitung z. B. auf Billardbälle usw. verarbeitet werden. Die M. soll sich nicht verfärben. (A. P. 2 019 591 vom 24/3. 1932, ausg. 5/11. 1935.) SARRE.

Manhattan Rubber Mfg. Division of Raybestos-Manhattan Inc., übert. von: **Joseph Nestor Kuzmick**, Passaic, N. J., V. St. A., *Preßmasse zur Herstellung von Bremskörpern*, bestehend aus einem Gemisch von faserhaltigem Grundstoff, härtbarem Kunstharz u. einem Plastifizierungsmittel für das Harz, z. B. aus 60 (Gewichtsteilen) flockigen Asbestfasern, 30 gepulvertem Phenol-CH₂O- oder Phenol-Furfurol-Harz u. 2—5 Toluolsulfoanilid, Naphthalin, chloriertem Naphthalin oder Phthalsäureanhydrid. (A. P. 2 025 951 vom 13/11. 1933, ausg. 31/12. 1935.) SARRE.

Victor Mfg. & Gasket Co., Chicago, übert. von: **John H. Victor**, Wilmette, **Benjamin J. Victor**, Oak Park, und **William A. Heinze**, Chicago, Ill., V. St. A., *Asbestschichtmaterial*. Asbest wird getränkt mit 70% Holzöl, 12% Leinöl, 15% Terpentin u. 2% Metallresinat (1% Mn- u. 1% Pb-Resinat). Die Temp. soll etwa 55° betragen. Sodann wird die M. 40—60 Min. bei Temp. bis zu 180° gebacken u. nach dem Überziehen mit einer Mischung aus 53% Graphit, 38% Leinöl, 8,1% Terpentin u. 0,9% Metallresinaten noch bei etwa 160° nachbehandelt. Die M. dient für plast. Gegenstände, Bucheinbände u. Packmaterial. (A. P. 2 040 348 vom 21/2. 1934, ausg. 12/5. 1936.) SCHINDLER.

Robert Kuftner, Wiesbaden, Deutschland, *Füllmittel*, insbesondere für plast. Massen, Anstrichmittel, Kitte u. Spachtel, gek. durch einen Geh. an festem, wasserlöslichem Alkalisilicat (Na₂O: SiO₂ = 1:4 oder mehr), einer Säure, z. B. Huminsäure oder dieser enthaltender feinzerteilter Braunkohle, S u. einem in Plättchenform aufspaltbarem Material, z. B. kalkarmem oder kalkfreiem Schiefer. — Die Braunkohle soll auf einem Siebe mit 16 000 Maschen pro qcm einen Rückstand von höchstens 1% hinterlassen. Auf Schiefer kommen 1—3% S. Als Zusätze können Bitumen, Braunkohlenteerpech, Harze, Chlorkautschuk, BaSO₄, Latex Verwendung finden. (Schwz. P. 184 019 vom 18/1. 1935, ausg. 1/8. 1936. F. P. 792 517 vom 21/1. 1935, ausg. 4/1. 1936. E. P. 446 540 vom 23/1. 1935, ausg. 28/5. 1936. Alle drei D. Priorr. 23/1. u. 17/11. 1934.) SCHREIBER.

H. W. Rowell, *Technology of plastics*. London: *Plastics Pr.* 1936. (206 S.) 8°. 10 s.
Die Farben- und Lackindustrie Europas. Bd. 2. Berlin: Atlas-Verl. 1936. (184 S.) gr. 8°. M. 8.—.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

R. Pummerer, *Über verschiedene Kautschukozonide und die allgemeine Frage der Existenz von Primärozoniden*. Mitteilung u. Besprechung verschiedener vorläufiger Unters.-Ergebnisse. Einzelheiten im Original. (Kautschuk 12. 195—98. Okt. 1936.) RIEBL.

Morihiro Iguchi und **Fritz Schoßberger**, *Röntgenographische Untersuchungen an gedehntem vulkanisiertem Kautschuk*. Auf Grund experimenteller Ergebnisse wird ein ungleichmäßiger, nämlich vom Äquator zum Meridian hin sich verringernder Intensitätsabfall des amorphen Röntgenringes von vulkanisiertem Kautschuk — in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad — festgestellt. Auch tritt eine Hysterese auf, die, je nachdem man eine 100%ig. Dehnung durch Spannen oder Entspannen erreicht, zwei in ihrem Intensitätsabfall verschiedene Röntgendiagramme zur Folge hat. (Kautschuk 12. 193—95. Okt. 1936.) RIEBL.

K. W. Eliel, *Die Wirkung organischer Beschleuniger auf den Temperaturkoeffizienten der Vulkanisation*. Verss. mit einer Anzahl organ. Beschleuniger, worunter auch solche vom „Verzögerte Aktion“-Typus, zeigten u. a., daß der Temp.-Koeff. der Vulkanisation zu einem Standardmodulus innerhalb eines verhältnismäßig weiten Temp.-Bereichs

(110—150°) konstant ist u. eine krit. Temp. nicht festgestellt werden kann. Die verschieden große Schnelligkeit der Moduluszunahme bei Beschleunigern ähnlicher Aktivität ist die Ursache, daß die einen in der Mischwalze Anvulkanisation der Mischung bewirken können, die anderen dagegen nicht. (Trans. Instn. Rubber Ind. 12. 161—67. Aug. 1936.) RIEBL.

R. G. James, *Lactronfaden und Lastexgarn*. Herst., Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten. (Trans. Instn. Rubber Ind. 12. 104—18. Aug. 1936.) RIEBL.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Charles R. Park**, Silver Lake, O., V. St. A., *Einnischen von Füllstoffen in Kautschuk*. Die Zusatzstoffe (ZnO, TiO₂, Ruß, Lithopone, Baryt, Ton, S, Mercaptobenzothiazol, Phenyl-naphthylamin u. a.) werden mit den Dämpfen (Verdampfung oder Zerstäubung) ölig, mit Kautschuk verträglicher Stoffe (Kiefernöl, Sojabohnenöl, Cocosnußöl, Talg, Petroleumdestst., Stearin-, Palmitin-, Ölsäure, Paraffin, Abietin-, Pimarsäure, Teersäuren) behandelt u. dann in Kautschuk oder Kautschukmilch gemischt. (A. P. 2 050 193 vom 7/3. 1932, ausg. 4/8. 1936.) PANK.

International Latex Processes Ltd., Guernsey, *Herstellung künstlicher Kautschukdispersionen*. Man gibt zu Kautschukmilch Schutzkoll. oder Stabilisierungsmittel (Leim, Casein, Albumin, Seife, Dextrin, Caramel, Hämoglobin, Na-Silicat) u. trocknet. Die so erhaltenen M. kann leicht wieder in W. dispergiert werden. Vor der Verarbeitung dieser Dispersion kann ein Teil der Schutzkoll. usw. entfernt werden. (F. P. 801 845 vom 27/1. 1936, ausg. 1/8. 1936.) PANKOW.

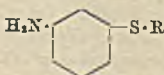
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lichtschutzmittel für Kautschuk oder Butadienpolymerisate*, bestehend aus wachsartigen hochmolekularen Alkoholen, Ketonen oder aliph. Aminen, synthet. KW-stoffen von hohem F. oder wachsartigen Kondensations- oder Polymerisationsprodd., die hochmolekulare Alkohol-, Keton- oder Aminreste enthalten; z. B. die nach den F. P. P. 689 713; C. 1931. I. 2803, dessen Zusatz 39 709; C. 1932. II. 3622; sowie 759 261; C. 1935. I. 2621 erhaltenen Stoffe, ferner die *Polyvinyläther* des Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Octodecyl oder Oleylalkohol. Die Stoffe werden in Mengen von 0,2—5% neben den sonstigen Zusatzstoffen angewandt. (F. P. 798 443 vom 30/11. 1935, ausg. 16/5. 1936. D. Prior. 28/2. 1935.) PANKOW.

United States Rubber Products Inc., New York, übert. von: **Ernest B. Curtis**, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Dampfvulkanisation*. Das Poröswerden von Kautschukmischungen, die organ. Beschleuniger enthalten u. insbesondere als Drahtisolation dienen, wird durch Zusatz geringer Mengen (ca. 1%) MgO zu den Mischungen verhindert. ZnO, Sb₂O₃, Sb₂O₅, Pb₃O₄ sind wirkungslos. (A. P. 2 049 415 vom 27/8. 1935, ausg. 4/8. 1936.) PANKOW.

Adolf Rohs, Kladno, Tschechoslowakei, *Vulkanisieren elektrischer Kabel* in einer röhrenförmigen, von außen beheizbaren Vulkanisierkammer. An Stelle des nur verhältnismäßig niedrige Vulkanisiertemp. ermöglichenden W.-Dampfes wird zur Füllung der Kammer nach ihrer Abdichtung ein gasförmiges Druckmedium, z. B. Druckluft, oder ein fl. Medium, z. B. Öl, verwendet. Hierdurch kann der Vulkanisierdruck auf 30 at u. darüber gesteigert werden. (Schwz. P. 183 747 vom 25/3. 1935, ausg. 16/7. 1936. Tschechosl. Prior. 27/3. 1934.) H. WESTPHAL.

United States Rubber Co., New York, übert. von: **William F. Tuley**, Nutley, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsregler*. Man gibt zu Kautschukmischungen, die starke Beschleuniger enthalten, *Harnstoff* u. seine Derivv. zusammen mit sauren Stoffen wie ZnCl₂ bzw. die entsprechenden Harnstoffsalze der Oxal-, Malon-, Wein-, Milch-, Phthal-, Benzoesäure, Mono-, Di-, Trichloressigsäure, HCl, HNO₃ oder Mischungen von Harnstoff mit Phthalsäureanhydrid. (A. P. 2 013 117 vom 5/1. 1931, ausg. 3/9. 1935.) PANKOW.

Belvedere Chemical Co. Ltd., Manchester, *Aktivator für Vulkanisationsbeschleuniger*, insbesondere *Mercaptobenzothiazol* u. dessen Disulfid, bestehend aus Aminothiophenolen der nebenst. Formel, worin R H oder eine substituierte Gruppe bedeutet; z. B. o-, p- oder m-Aminothiophenol, o,o'-, m,m'-, o,p'- oder p,p'-Diaminodiphenylmonosulfid, o,o'-, m,m'-, o,p'-Diaminodiphenyldisulfid, deren Halogen- oder Kernalkylderivv., sowie ihre Salze u. Acylderivv. (E. P. 448 237 vom 17/2. 1936, ausg. 2/7. 1936. A. Prior. 16/2. 1935.) PANKOW.



Frederick K. Bezenberger, Cleveland, Heights, Oh., V. St. A., *Entfernen des Kautschuks von Metalloberflächen*. Zum Reinigen der Vulkanisierformen von anhaftendem Kautschuk werden die Formen in über 60%ig. konz. Schwefelsäure unter Beigabe eines oxydierbaren Salzes eines anorgan. Alkalimetalls bei erwärmter Temp. bis zur Auflösl. des Kautschukfilms getaucht. Danach wird die Form von der Säure durch Abwaschen befreit u. das Material durch Bürsten aus der Form entfernt. (A. P. 2 052 997 vom 5/2. 1932, ausg. 1/9. 1936.) SCHLITT.

North American Rayon Corp., New York, übert. von: **Rudolph S. Bley**, Elizabethton, Tenn., V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen* unter Verwendung von Fäden oder Gewebe als verstärkender Einlage, gek. durch die Verwendung von entschweifelter, aber ungebleichter Viscoseseide als Fasermaterial. (A. P. 2 054 780 vom 3/4. 1935, ausg. 15/9. 1936.) PANKOW.

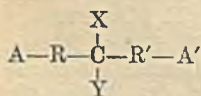
Algemeene Vereeniging van Rubberplanters Ter Oostkust van Sumatra, Medan, *Herstellung von Crepesohlen*. Kautschukmilch wird mit etwas Casein (z. B. in Wasserglas gel.) gemischt, koaguliert, zu dünnen Crepefellen ausgewalzt, die aufeinander geschichtet u. miteinander verpreßt werden. (Holl. P. 38 750 vom 13/1. 1934, ausg. 15/8. 1936.) PANKOW.

Julius Fromm, Deutschland, *Herstellung einer schlüpfrigen Oberfläche auf Kautschukwaren*, wie Fingerlingen, Sonden, Präservativs. Man bringt auf die Kautschukoberfläche zusammen oder nacheinander leicht quellende Stoffe, wie Tragasol, Tragantgummi, Johannisbrotmehl u. nichtquellende Pulver, wie Talkum, Glimmer oder Puder. (F. P. 802 388 vom 25/2. 1936, ausg. 3/9. 1936.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Douglas Frank Twiss** und **Albert John Hughes**, Birmingham, *Herstellung von Golfbällen*. Der Kern wird aus einer plast. M. hergestellt, die eine nach der Fertigstellung des Balles Gase entwickelnde Substanz (NH₄NO₃) u. event. andere stabilisierende u. dgl. Stoffe, wie NH₃, Semicarbazid, Thioharnstoff, Harnstoff, Benzoesäureanhydrid, Peroxyd, enthält. Die plast. M. kann z. B. aus einer mit W. Glykol oder Glycerin vermischten Tonpaste, mit Weichmachern versetztem Kautschuk (I) oder kautschukartigen Stoffen, gelatinierter Stärke, Agar-Agar bestehen. I kann S u. Beschleuniger enthalten, der Gas entwickelnde Stoff kann ihm zusammen mit einem absorbierenden Pulver zugesetzt werden. Dieser Kern kann zunächst mit einer für Gase besonders undurchlässigen Hülle u. dann mit den üblichen Bändern überzogen werden. (E. P. 453 185 vom 20/6. 1935, ausg. 1/10. 1936.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Douglas Frank Twiss**, **Albert Edward Toney Neale** und **Leonard Augustus Bradbury**, Birmingham, *Golfballkern*, bestehend aus einer wss., ein mineral. Koll. enthaltenden Fl., in der ein schweres Pulver dispergiert ist. Man verwendet z. B. eine kolloidale Suspension eines hochkolloidalen Tons, wie Bentonit, die auch noch Glykol, Glycerin enthalten kann, ferner z. B. Al-Silicat, u. gibt zu der Lsg. gemahlene Baryt, füllt die M. in Kautschukbeutel, oder verfestigt sie durch Gefrieren u. verarbeitet sie so in üblicher Weise. (E. P. 453 091 vom 15/1. 1936, ausg. 1/10. 1936.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Arthur W. Sloan**, Akron, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk, fette Öle, Petroleumprodukte, synthetische, plastische Massen*, bestehend aus Stoffen der nebenst. Formel, worin A u. A' Aminogruppen, R u. R' aromat. Ringe, u. X u. Y KW-stoffgruppen (Alkyl, Aryl, Aralkyl), die auch ringförmig miteinander verbunden sein können, bedeuten. Genannt sind p,p'-Diaminodiphenyldimethyl-, -methyläthyl-, -methylpropyl-, -methylbutyl-, -diäthylmethan, p,p'-Diaminotriphenylmethylmethan, p,p'-Diaminotetraphenylmethan, p,p'-Diaminodiphenyl-1,1-cyclohexan, p,p'-Diaminodi-o-tolyldimethylmethan, Diaminodinaphthylmethylmethan, p,p'-Di-(methylamino)-, -(butylamino)-, -(benzylamino)diphenyldimethylmethan, p,p'-Dianilinodiphenyldimethylmethan, p,p'-Dianilinodiphenyl-1,1-cyclohexan, p,p'-Di(naphthylamino)diphenyldimethylmethan, p,p'-Di(naphthylamino)di-m-tolyldimethylmethan, p,p'-Di(naphthylamino)dinaphthylmethylmethan, p,p'-Di(naphthylamino)diphenyldiäthylmethan, p,p'-Di(naphthylamino)diphenyl-1,1-cyclohexan, p,p'-Di(naphthylamino)diphenyldipropylmethan, p,p'-Di(naphthylamino)diphenyldi(2-methylpropenyl)methan, p,p'-Di(p-tolylamino)diphenyldimethylmethan, p,p'-Di(p-cumylamino)diphenyl-1,1-cyclohexan, Tetramethyl-p,p'-diaminodiphenyldimethylmethan, Tetraäthyl-p,p'-diaminodiphenyldimethylmethan, p,p'-Di(phenylmethylamino)diphenyldimethylmethan, p-Amino-p'-phenylaminodiphenyldimethylmethan, p-Dimethylamino-p'-phenylaminodiphenyldimethylmethan, Tetramethyl-



diaminodinaaphthyl dimethylmethan. (A. P. 2 034 491 vom 26/5. 1933, ausg. 17/3. 1936.) PANKOW.

P. I. Pawlowitsch und S. J. Sehtschekin. U. S. S. R., *Regenerieren von Altgummi.* Der Altgummi wird zerkleinert, in einer NH₃-Lsg. eingeweicht, von der Fl. abgepreßt u. in Bzn. oder Leuchtöl unter Zusatz von Teerölen bei 50° zum Quellen gebracht. (Russ. P. 47 813 vom 10/4. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Rubber Regenerating Co. Ltd., England, *Kautschukregeneration.* Man regeneriert z. B. nach dem Alkaliverf. u. behandelt das Regenerat mit O₂, z. B. einer Mischung von Dampf u. Luft oder mit Na-Perborat. (F. P. 801 845 vom 12/2. 1936, ausg. 19/8. 1936. E. Priorr. 14/2. 1935 u. 4/2. 1936.) PANKOW.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Stewart S. Kurtz jr.,** Merion, Pa., V. St. A., *Herstellung von Kautschukumwandlungsprodukten* (I) aus Kautschuklsg. u. einem Halogenid eines amphoteren Metalls (SnCl₄, FeCl₃, AlCl₃, SbCl₃, CrCl₃, H₂SnCl₆). Die erhaltene Lsg. des I wird unter starkem Rühren in W. emulgiert u. das Lösungsm., z. B. durch W.-Dampfdest., entfernt. (A. P. 2 052 411 vom 18/7. 1933, ausg. 25/8. 1936.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Robert Barnett Flint,** Wilmington, Del., *Hydrieren von Kautschuk.* Man hydriert Kautschuk (I) (Guttapercha, Balata, polymerisiertes Butadien oder Chlorbutadien, Umsetzungsprodd. von I mit Benzolsulfonsäure oder H₂SO₄) zusammen mit einem arom. KW-stoff wie Bzl., Toluol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Tetrahydronaphthalin oder deren Mischungen mit Ni, Fe oder Co auf Kieselgur, Cr₂O₃, Bimsstein u. a. Verwendung des vollständig hydrierten I als Transformatoröl, als Isoliermaterial für Unterseekabel, mit Wachs für Polituren, als Imprägniermittel, zum Entfernen von Firnis; Verwendung des teilweise hydrierten I als Klebstoff. Der zu 25% hydrierte I kann vulkanisiert u. so für Druckwalzen u. Stoßdämpfer verwendet werden. (A. P. 2 046 257 vom 5/1. 1934, ausg. 30/6. 1936.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von Kautschukersatz.* Man erhitzt NH₃-, Alkali- oder Erdalkalipolysulfide in Ggw. fein verteilter indifferenten Stoffe (z. B. frisch gefälltes Mg(OH)₂, BaSO₄, Al-Silicat) mit Glycerin- α,γ -dichlor- oder -bromhydrin. Verwendung der durch Koagulation des zunächst entstehenden Latex erhaltenen M. als Öl- u. Lösungsmittel- fester Kautschukersatz. (F. P. 803 544 vom 18/3. 1936, ausg. 2/10. 1936. E. Prior. 18/3. 1935.) PANKOW.

A. D. Abkin, W. S. Klimenkow, F. F. Koschelew und S. S. Medwedew, U. S. S. R., *Synthetischer Kautschuk.* Chloropren (I) wird gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren mit Vinylchlorid (II) polymerisiert. — 50 g dest. II werden mit 50 g dest. I im Autoklaven 80 Stdn. auf 60° erhitzt. Der nach dem Abdest. der nicht umgesetzten Komponenten verbleibende Kautschuk hat eine hohe Elastizität, ist nicht klebrig u. in Chlf. vollkommen l. (Russ. P. 47 810 vom 7/12. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

L. P. Rasspopowa, E. D. Kolessow und A. A. Sawadowski, U. S. S. R., *Entsäuern und Geruchsmachen von synthetischem Kautschuk.* Der Kautschuk wird nach Zusatz eines Stabilisators (20%) u. eines Weichmachungsmittels (15%) im Vakuum auf etwa 115—130° erwärmt. (Russ. P. 46 890 vom 26/12. 1934, ausg. 31/5. 1936.) RICHTER.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Arno Müller, *Zur Natur der Paragenosen.* Durch Riechstoffe, welche anderen Riechstoffen in kleinen Mengen als Verunreinigungen anhaften u. vom Vf. *Paragenosen* genannt werden (vgl. C. 1931. I. 2402), wird der Geruch des quantitativ prädominierenden Riechstoffes (des Geruchsträgers) derart verändert, daß ein andersartiger „komplexer“ Geruchseffekt entsteht. Diese Erscheinung führt Vf. auf eine Oberflächenwrkg. zwischen dem Geruchsträger u. der Paragenose zurück. Die Theorie wird an dem Beispiel einer Mischung *Cumarin* (Geruchsträger) + *Heliotropin* (Paragenose) u. *Phenyläthylalkohol* (Geruchsträger) + *Decylaldehyd* (Paragenose) erläutert. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 22. 247—48. 25/8. 1936.) ELLMER.

Schimmel u. Co., *Bericht des Kalenderjahres 1935. Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der Riechstoffchemie.* (Ber. Schimmel Co. aether. Öle. Riechstoffe usw. 1936. 130—69.) ELLMER.

—, *Die Veilchenpflanze und ihre Duftstoffe*. Angaben über Kultur u. Verarbeitung der Veilchenblüten in Südfrankreich. — Die Ergebnisse der chem. Erforschung der riechenden Prinzipien der grünen Veilchenblätter sind an Hand des Schrifttums zusammengestellt. (Parfums de France 14. 121—26. Mai 1936.) ELLMER.

G. Igoles, *Liatrix und Melilot, cumarinhaltige Pflanzen*. Durch Extraktion von *Liatrix odoratissima* u. Melilotarten, z. B. *Melilotus officinalis* mit flüchtigen Lösungsmitteln lassen sich konkrete Öle mit cumarinartigem Geruch gewinnen, welche für die Parfümerie Bedeutung haben. Das absol. Öl von Melilotpflanzen scheidet erhebliche Mengen Cumarin ab, der fl. Teil besitzt folgende Eigg.: D^{15} 1,043; SZ. ca. 56; EZ. 140. Etwa die Hälfte des fl. Teiles ist in 50%ig. Natronlauge l. u. besitzt einen tabakartigen Geruch. (Parfums de France 14. 222—26. Sept. 1936.) ELLMER.

Andrea Gandini, *Ätherische Öle von Eucalyptus Rostrata von italienischen Pflanzungen*. Vf. berichtet über äth. Öle von *Eucalyptus Rostrata* Schlecht aus italien. Pflanzungen. Öl aus Blüten (Ernte April 1934): D^{15} 0,9100; $[\alpha]_D^{15} = -42,48^\circ$; $n_D = 1,4805$; l. in 24 Voll. 70%ig. A. mit starker Trübung u. in 15 Voll. 80%ig. A.; SZ. 1,60; VZ. 24,69; EZ. 23,09; Estergeh. (berechnet als Geranylacetat) 8,08%; Geh. an gebundenem Alkohol 6,35%, an freiem Alkohol 16,46; Cineolgeh. 40%. — Öl aus Blättern (Ernte April 1934): D^{15} 0,9224; $[\alpha]_D^{15} = -31^\circ 67'$; $n_D = 1,4877$; l. in 24 Voll. 70%ig. A. mit Opalescenz u. in 11 Voll. 80%ig. A.; SZ. 1,74; VZ. 23,09; EZ. 21,35; Estergeh. (berechnet als Geranylacetat) 7,47%; Geh. an freiem Alkohol 24,98%; gebundenem Alkohol 5,87%; Cineolgeh. 35%. — Öl aus Blättern (Ernte Juli 1934): D^{15} 0,9150; $[\alpha]_D^{15} = -31,15^\circ$; $n_D = 1,4900$; l. in 24 Voll. 70%ig. A. mit Opalescenz u. in 11 Voll. 80%ig. A.; SZ. 2,57; VZ. 26,57; EZ. 24; Estergeh. (berechnet als Geranylacetat) 8,4%; Geh. an gebundenem Alkohol 6,6%, an freiem Alkohol 24,01%; Cineolgeh. 30%. (Ann. Chim. applicata 26. 266—70. 1936.) ELLMER.

L. Trabaud, *Petitgrainöle von Französisch-Guinea*. Vf. bespricht die Eigg. der äth. Öle der Blätter u. Zweige von *Citrus Aurantium* Risso, *Citrus Limonium* Risso, *Citrus nobilis* Lour. („Tangerine“) u. der süßen Pomeranze. — Neu ist die Kultur von *Citrus Medica* (Cedrat) in Guinea. Das äth. Öl der Blätter u. Zweige dieses Baumes hat folgende Konstanten: D^{15} 0,8645—0,8655; $\alpha_D = +55^\circ$ bis $+56^\circ 30'$; $n_D^{20} = 1,4772$; SZ. 0,9—1,0; EZ. 22,4—24,2; Estergeh. 7,8—8,5%; EZ. nach der Acetylierung 133; Gesamtalkoholgeh. 40,7%; Aldehydgeh. (bestimmt durch Oximierung, berechnet als Citral) 29,2—33,5%; l. in 2,4—5,5 Voll. 85%ig. A. u. mehr. Der Geruch ist blumig, frisch u. etwas citronenartig. (Perfum. essent. Oil Rec. 27. 356—57. 22/9. 1936.) ELLM.

Josef Augustin, *Die Verwendung von terpenfreien Ölen in der Kosmetik*. (Riechstoffind. u. Kosmetik 11. 69—70. April 1936.) ELLMER.

Albert Verley, *Emulsionen*. Überblick über Theorie u. Praxis der Emulsionen für kosmet. Zwecke. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 33. Nr. 3. 49—52. Sept. 1936.) ELLMER.

Joseph Talieu, Frankreich, *Haarpflegemittel*. Man maceriert 80 g einer Species von Zwiebeln „Villemagne“ oder „Montagne noire“ mit 683 Weinessig, der mit 290 W. verd. ist u. in dem 100 CaCl₂ gel. sind, worauf man die Lsg. filtriert. (F. P. 803 327 vom 30/11. 1934, ausg. 28/9. 1936.) ALTPETER.

Perway Co., übert. von: **Julian Y. Malone**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Dauervellen*. Man behandelt das Haar mit 2—20%ig. wss. Lsgg. von Salzen schwacher Säuren des Li, K, Na u. dgl., die außerdem 5—30% neutrale Salze u. eine geringe Menge proteolyt. Enzym enthalten u. bringt das so erweichte Haar in Form. Die Lsg. enthält z. B. 1—3 (9%) NaOH, 1—3 Na₂CO₃, $\frac{1}{2}$ —1 Na-Benzozat, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{4}$ Trypsin, 5—15 Traganth. 5—30 NaCl, Lavendelöl, Methylorange. (A. P. 2 056 358 vom 18/1. 1933, ausg. 6/10. 1936.) ALTPETER.

La Fain Inc., übert. von: **Edward A. Butler**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Mittel für Dauervellen*, enthaltend: 15 pounds Gelatine, 108 gallons W., 6 av.-ounces K₂CO₃-Weichmacher für W. (K₂CO₃? der Ref.), 20 fluid ounces CH₃COOH, 40 av.-ounces Na-Benzozat, 5 g Anilinfarbstoff, 8 fluid ounces C₆H₅CHO. (A. P. 2 056 135 vom 18/11. 1935, ausg. 29/9. 1936.) ALTPETER.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Seelze, *Enthaarungsmittel*, bestehend aus 1—6 Teilen SrS u. 99—94 CaCO₃ oder SrCO₃, Quarzpulver, Lithopone, BaSO₄, SnO₂, Al₂O₃. (E. P. 451 611 vom 6/3. 1935, ausg. 3/9. 1936.) ALTPETER.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

G. Gollnow und F. Tödt, *Die Bedeutung der pH-Messung im Hinblick auf die praktische Anwendung in der Zuckerindustrie*. Vff. geben einen Überblick über die Hauptgründe, die für die pH-Messung in der Zuckerindustrie bestimmend sind, u. die darin bestehen, daß, je nach der Größe des pH-Wertes, eine Zerstörung des Zuckers durch Bldg. von Invertzucker auftritt, u. daß andererseits der pH-Wert während der gesamten Saftreinigung eine überaus wichtige Rolle spielt, da die Bedingungen, unter denen die Nichtzuckerstoffe entfernt oder in eine Form gebracht werden, in welcher sie für die Fabrikation weniger schädlich sind, in erster Linie vom pH-Wert abhängig sind. Da die Korrosion des Eisens bei 20° zwischen pH-Werten von etwa 4 u. 10 konstant ist, bei kleineren pH-Werten aber schnell ansteigt, so ist neben dem O₂-Geh. der Zuckerlsgg. der pH-Wert für die Korrosion der Maschinen- u. Einrichtungsteile verantwortlich. Die in der Zuckerindustrie vorzugsweise Verwendung findenden Spezialmeßmethoden für die Feststellung des pH-Wertes werden näher beschrieben. (Korros. u. Metallschutz 12. 307—10. Nov. 1936. Berlin.)

FRANKE.

H. Claassen, *Korrosionsschäden in Rübenzuckerfabriken*. Vf. verfolgt die Vorgänge bei der Gewinnung des Zuckers aus der Zuckerrübe, um die Korrosionsmöglichkeiten bei den verschiedenartigsten Einrichtungen der Rübenzuckerfabriken aufzuzeigen. (Korros. u. Metallschutz 12. 305—07. Nov. 1936. Köln.)

FRANKE.

P. Honig, *Messingrohre in der Java-Rohrzuckerindustrie*. Da die Javarohrzuckerindustrie als Konstruktionsmaterial für ihre Vorwärmer u. Verdampfer ausschließlich Messing verwendet, so wird ein Überblick über die mechan. u. chem. Ursachen der Korrosion u. des Verschleißes des Messingmaterials gegeben u. der Zusammenhang zwischen Materialeigg. u. Materialzerstörung erörtert. Schließlich werden noch einige Vorschläge für die Aufstellung von Lieferungsbedingungen des Messings gemacht. (Korros. u. Metallschutz 12. 310—12. Nov. 1936. Paserocean, Mitt. aus der Chem.-Techn. Abteilung des Vers.-Inst. für die Java-Zuckerindustrie.)

FRANKE.

T. T. Demidenko und W. Popow, *Kolloidchemische Charakteristik der Zuckerrübe in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 2030 referierten Arbeit. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 409—15. 1936.)

SCHÖNFELD.

Henryk Niewiadomski, *Über den Einfluß einiger Faktoren auf die Klebkraft von Kartoffelstärke*. Die Best. der Klebfähigkeit (Ergiebigkeit) des Stärkekleisters wurde nach PARLOW (C. 1931. II. 2796) ausgeführt, u. die Verkleisterungszeit zu 12,5 Min. vorgeschlagen, nachdem festgestellt wurde, daß nach 12—13-minutenlangem Erwärmen von 1,5 g Stärke mit 247 g H₂O im W.-Bade die Verkleisterung bei sämtlichen Stärken eingetreten war. Für die Berechnung der Ergiebigkeit wird eine vereinfachte Methode angegeben, welche die Ergiebigkeit direkt auf einer Kurve zu bestimmen gestattet, welche das Verhältnis von Ausflußzeit u. Klebfähigkeit für das gegebene Viscosimeter darstellt. Untersucht wurde der Einfluß der Kartoffelvarietät u. der Düngung auf die Ergiebigkeit der Stärke. Kunstdünger wirken schädlich. Mit dest. W. bereiteter Kleister hat höhere Klebkraft als mit Leitungswasser bereiteter. Günstig wirkt bei der Fabrikation Säuerung des W., der Säurezusatz soll mindestens für die Neutralisierung des W. ausreichen. Frisch bereitete Stärke steigert die Klebkraft in relativ kurzer Zeit; nach Erreichen eines Maximums beginnt die Viscosität abzunehmen. Auf die Änderung der Ergiebigkeit mit der Zeit ist folgendes von Einfluß: 1. Der Anfangswert; je höher dieser ist, desto schneller u. desto mehr nimmt die Klebkraft zu. 2. Trocknen der Stärke bei Raumtemp. von 20% auf 14% H₂O verursacht ein rascheres u. höheres Maximum der Ergiebigkeit. 3. Temp. von über 30° verursachen eine Abnahme der Ergiebigkeit, während Lagern bei 0° ohne Einfluß bleibt. 4. Säuerung wirkt günstig. Ggw. von natürlichen Fasern wirkt günstig auf die Klebkraft. Es wird eine Methode zur Klebkraftbest. auf Grund der Kurven vorgeschlagen, welche die Änderung der Klebkraft von Stärke verschiedener Anfangswerte mit der Zeit wiedergeben. Für Betriebszwecke ist jedoch das Verf. zu kompliziert. Alkal. Stärke steigert die Ergiebigkeit des Kleisters nach 1/2-std. Kochen, im Gegensatz zur sauren Stärke. Je höher die Ergiebigkeit der Stärke, desto größer ist der Abfall der Klebkraft mit der Zeit. Die Unters. des Verlaufs der Klebkraftänderung von Kleistern in 1—2 Tagen hat gezeigt, daß diese in 8 verschiedenen Richtungen verlaufen kann. 1/2—1-std. Kochen des Kleisters bedingt keine durch Alterung verursachte Änderungen der Klebkraft. (Przemysl Chem. 20. 93—115. 1936. Thorn.)

SCHÖNFELD.

Émile Joseph Hugel, Frankreich, *Reinigen von Zuckerlösungen* durch Einleiten von CO₂ in ununterbrochenem Arbeitsgang. Die Lsg. wird in einer Kolonne in Fraktionen unterteilt, die nacheinander anschließend mit CO₂, die gegebenenfalls mit Luft verd. ist behandelt werden. (F. P. 802 219 vom 15/5. 1935, ausg. 31/8. 1936.) M. F. MÜ.

Dorr Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Stetiges Reinigen von Zuckersäften* durch Saturation unter Rückführung eines erheblichen Teiles vom Schlammsaft, dad. gek., daß Rohsaft, Kalk u. saturierter Saft im Gegenstrom zum Saturationsgas durch die Rk.-Zone geführt werden. Die Saturation wird gegebenenfalls in mehreren Stufen vorgenommen, von denen die erste unvollkommen ist, während in den folgenden die Saturation zu Ende geführt wird. — Zeichnung. Vgl. E. P. 270 757; C. 1927. II. 2017, F. P. 633 946; C. 1928. I. 2317, A. P. 1 755 165; C. 1930. II. 830. (D. R. P. 636 750 Kl. 89 c vom 12/5. 1927, ausg. 14/10. 1936.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsindustrie.

Charles N. Frey, George W. Kirby und Alfred Schultz, *Physiologie, Herstellung und Verwendung von Hefe*. Beschreibung der Hefefabrikation im Großbetrieb u. ihres Stoffwechsels. Hefe als Quelle für Vitamin A u. D. Anwendungsarten der Hefe. (Ind. Engng. Chem. 28. 879—84. Aug. 1936. New York, The Fleischmann Labs.) GROSZP.

F. Stockhausen und K. Silbereisen, *Über die Permeabilität der Hefezellmembran*. Unters. über die Diffusion von Hefegummi unter dem Einfluß verschieden harter Wässer, H₂O u. 0,3% Na₂CO₃-Lsg. bei verschiedenen Temp. Ober- u. untergärige Hefe verhalten sich dabei gleich. Wesentlich für die Praxis der Hefewäsche u. der Schaumbldg. im Bier. Tabellen. (Wschr. Brauerei 53. 281—84. 5/9. 1936.) SCHINDLER.

Stanisław Sosnowski, *Untersuchungen über die abermalige Entwässerung und Reinigung der bei der azeotropen Entwässerung von Rohspiritus gewonnenen leichten Fraktionen*. Bei der Herst. von absol. A. durch azeotrope Dest. mit einem Gemisch von 2 Vol. Bzl. u. 1 Vol. Bzn., Kp. 100—101°, bleibt als Vorlauf eine Fl. zurück, bestehend aus A., CH₃OH, H₂O. Resten von Bzl. u. Bzn. u. größeren Mengen CH₃·CHO (bis 20 g/l). Diese lästige Nebenprod. darstellenden Fraktionen konnten mittels CaO vom Aldehyd u. W. befreit werden. Als Ausgangsprod. diente ein Gemisch, enthaltend 0,02% Essigsäure, 0,51% Äthylacetat, 2,67% Aldehyd, 68,7% A., 19,9% CH₃OH, 6,6% H₂O, 1,6% Bzl. + Bzn. Nach 2-std. Kochen unter Rühren mit 60—70% CaO-Überschuß konnte daraus durch Dest. ein A. von 99,3° u. 1,9 g Aldehyd/Liter erhalten werden. Auf 600 l absol. A. erhält man 20 l Leichtfraktionen, aus denen nach Kochen mit Kalk 15,5 l Destillat der Stärke 99,3° zu erhalten sind. Nach Vermischen mit den 600 l absol. A. wird dessen Stärke nur um 0,015° abnehmen, sein Aldehydgeh. nur um 0,048 g/l zunehmen. (Przemysl Chem. 20. 137—40. 1936.) SCHÖNFELD.

H. Schnegg und J. Schachner, *Untersuchungen über die Biersarzinä*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 2849.) Menge u. Alter des Sarzinastammes sind von Einfluß auf die Vermehrungsgeschwindigkeit. In Hefewässern, Hefeaulysatzen u. in Pferdeharn wächst Sarzinä schlecht u. langsam, in gehopfter saurer Würzegeleatine nicht. Pferdeharnsarzinä kann in Würzen oder Bieren mit n. pH nicht leben. Das ihr zusagende pH liegt zwischen 5,5 u. über 8. Die Infektion des Betriebes erfolgt meist, weil bessere Bedingungen für die Sarzinä, durch die Würze. Geringe Hopfengabe u. mangelhafte Verzuckerung sowie Bewegung des Bieres fördern die Vermehrung. Die Vers. lassen Infektion mit Pferdeharnsarzinä sehr unwahrscheinlich erscheinen. Tabellen. Besprechung der Arbeit von MEES (C. 1935. II. 613). (Z. ges. Brauwes. 59. 9—14. 1936.) SCHINDLER.

J. Raux, *Untersuchungen über das pH der Würzen und Biere*. Aus zahlreichen durch Tabellen belegten Verss. geht hervor, daß die Würzekonz. nur von geringem Einfluß auf das pH vor u. nach der Gärung ist. Das Gleiche gilt auch dann, wenn die Gärdauer entsprechend der Konz. der Würze abnimmt. Ferner wurde festgestellt, daß das pH vor dem Hopfenkochen nur unwesentlich verschieden ist gegenüber dem nach ¾ Stde. Kochzeit. Erst nach 10 Stdn. beginnt der pH-Wert zu fallen u. die Differenz beträgt dann 1,42 nach der 30. Stde. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand 37. 212—16. Sept. 1936.) SCHINDLER.

O. Engels, *Neue Mittel und Wege zur Versorgung der Weinberge mit den notwendigen Humusdüngern*. Besprechung verschiedener organ. Humusdünger. (Wein u. Rebe 18. 133—41. Sept. 1936. Speyer a. Rh.) GROSZFELD.

Franz Hengl, *Zur Bekämpfung der Stielfüule der Trauben*. Zur direkten Bekämpfung hat sich nur Schmierseife aus Baumwollsamöl vor dem Zusammenschluß der Beeren bewährt. Empfehlenswert ist, bei jeder Cu-Bespritzung nach der Blüte Schmierseife mitzuverwenden. (Wein u. Rebe 18. 142—44. Sept. 1936. Wien, II. Bundesanstalt f. Pflanzenschutz.)

W. Andrejew, *Technische Bestimmung des Stärkegehaltes des Korns*. In einer Durchschnittsprobe wird nach Entfernen der Verunreinigungen das Litergewicht bestimmt. Man bestimmt die Verunreinigungen in 1 l Korn u. zieht vom Stärkegeh. nach $K = SA/5000$ ab (S = Gewicht der Verunreinigungen in 50 g Probe, A = Gewicht von 1 l Korn). Hierauf bestimmt man den Stärkegeh. nach $M = C \cdot B/85 - SA/5000$ (B = Stärkegeh. bei 15% Feuchtigkeitgeh., C = Geh. an Trockensubstanz, M = Stärkegeh.). (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlennost] 13. 41—44. März 1936.)

W. Jerschow, *Über die Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit der Maische*. 1 g l. Stärke wird zu 300 cem gel. Je 5 cem Stärkelsg. gibt man in 6 Reagensgläser mit 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25 u. 1,5 cem Würze u. hält 6 Min. auf dem W.-Bade von 60°. Rasches Abkühlen, Zusatz von 0,5 cem wss. Jodlsg. (1 cem 1%ig. Jodlsg. in KJ + 11 cem H₂O), wobei nur der Inhalt des Reagensglases als hinreichend verzuckert zu betrachten ist, das die Farbe der Jodlsg. nicht ändert. (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlennost] 13. 44. März 1936.)

W. Hessling, Brüssel, *Reinigung von Gärungskohlensäure*. In mehreren aufeinander folgenden Waschkolonnen wird die CO₂ abwechselnd mit h. W. gewaschen u. anschließend auf 0° abgekühlt, wobei gleichzeitig die das Gas verunreinigenden Kondensationsprod. abgeschieden u. aus der Vorr. entfernt werden. Das Gas wird sodann auf etwa 10° erwärmt u. gespeichert. (Belg. P. 410 469 vom 18/7.1935, ausg. 27/11. 1935.)

Harry H. Semmes und **S. Warwick Keegin**, Washington, D. C., übert. von: **Maurice E. Barker**, Edgewood, Md., V. St. A., *Künstliches Altern alkoholischer Getränke*. Die Fl. durchfließt zunächst ein auf 90° erhitztes Gefäß, das mit bei 350° behandelter akt. Kohle u. Luft beschickt wird. Sodann tritt die Fl. in ein 2. nur auf 40—50° erwärmtes Gefäß, in das nur noch die akt. Kohle gegeben wird. Hierauf erfolgt in einem 3. Gefäß mit gleicher Temp. die Behandlung mit bei 250—275° gerösteten Holzspänen. Schließlich wird filtriert. (A. P. 2 055 060 vom 23/8. 1934, ausg. 22/9. 1936.)

Mark Shoeld und **Edward Hyatt Wight**, Baltimore, Md., V. St. A., *Künstliches Altern alkoholischer Flüssigkeiten*. Durch einen in einem mit Holzspänen gefüllten Holzbottich befindlichen Alkohol, z. B. Whisky, wird ein Luftstrom geblasen, der nach dem Durchgang in einer wss. Lsg. von 50% A. u. 10% H₂SO₄ gewaschen u. in einer wss. Lsg. von 50% A. u. 10% Na₂CO₃ neutralisiert wird. Hierauf tritt die Luft im Kreislauf wieder durch die zu alternde Fl. Zur H₂SO₄-Lsg. können KMnO₄, K₂Cr₂O₇ usw., zur alkal. Lsg. können Alkalimanganate oder -chromate zugesetzt werden. Statt Luft kann CO₂, O₂ oder N₂ verwendet werden. Temp. von 27—65°. (A. P. 2 054 006 vom 6/9. 1934, ausg. 8/9. 1936.)

Albrecht Haselbach, Namslau, *Alkoholarmes, bodensatzfreies Malzbier*. 650 (kg) Caramelmalz, je 300 helles u. dunkles Gerstenmalz u. 200 Weizenmalz werden gemischt u. mit 6 Hopfen gekocht. Nach dem Vergären der erhaltenen 200 hl 5,3%ig. Stammwürze werden unter Umpumpen 120 Caramel-(Invert-)Zucker, 100 Feinzucker, 20 Caramel u. 45 Glucose hinzugefügt. Nach 1—2 Tagen wird das Bier filtriert, abgefüllt u. pasteurisiert. (E. P. 453 082 vom 14/10. 1935, ausg. 1/10. 1936.)

Antonio Verda, *Chimica del vino*. 2a ed. Torino: Rosenberg e Sellier 1936. (XV, 240 S.) 16°. L. 10.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Evelyn G. Halliday und **Isabel T. Noble**, *Neuere Untersuchungen über Lebensmittel*. Sammelbericht über neuere Arbeiten betreffend Pektin u. Fruchtgelees, Vitamin C in Gemüsen u. Früchten, Verluste beim Kochen von Gemüsen, SO₂ in Trockenaprikosen, Backwert u. Ranzigkeit von Backfett, Zartheit von Fleisch u. a. (J. Home Econ. 28. 15—21. 84—87. Febr. 1936. Chicago, Amer. Home Econ.) GROSZFIELD.

—, *Weizen*. Denkschrift über den Wert des Weizens als menschliches u. tier. Nahrungsmittel. (Imp. Bur. Animal Nutrit. Techn. Commun. Nr. 7. 25 Seiten. Sept. 1936.) HAEVECKER.

M. J. Blish, *Die Weizenmehlproteine*. Nach einer Übersicht über die verschiedenen Methoden der Dispersion von Weizenmehlprotein, der fraktionierten Fällung u. fraktionierten Löslichkeit definiert Vf. seine Anschauungen folgendermaßen: Ein beträchtlicher Teil des Mehlproteins beteiligt sich nicht an der Kleberbdg., aber es ist unmöglich, eine scharfe Grenze zwischen Kleber- u. Nichtkleberprotein zu ziehen. Im Kleber selbst existieren 10—12%, die gegen Dispersionsmittel besonders widerstandsfähig sind. Die „Gliadin“-Fraktion beträgt ca. 50% des Klebers u. kann eine Mischung von Substanzen mit sehr ähnlichen Eigg. sein. Der Rest scheint eine Mischung des „Glutens“ u. eines Lipoidprotein-komplexes darzustellen. (Cereal Chem. 13. Nr. 5. Suppl. 16—23. 1936.) HAEVECKER.

C. E. Rich, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Weizenmehlproteinen*. Die Menge des durch Salzsgg. extrahierbaren Weizenmehlproteins ist dem Aschegeh. des Mehles direkt proportional. Die Beziehung zwischen Proteinlöslichkeit u. Aschegeh. bei Anwendung von dest. W. verläuft in einer annähernd rechtwinklig parabol. Kurve mit dem Scheitelpunkt bei 0,65% Asche. Die Ähnlichkeit der Extraktionskurven eines Mehles, beginnend mit reinem W. u. folgenden steigenden Konz. eines Dispersionsmittels, mit der Extraktionskurve des dest. W. bei Mehlen verschiedenen Aschegeh. zwingt zu der Annahme, daß der durch W. extrahierbare Anteil des Proteins nicht durch die Ggw. eines bestimmten Mehlprotein-körpers bedingt ist, sondern nur den Betrag darstellt, der durch den Mineralgeh. des Mehles in wss. Lsg. peptisiert wird. Extraktionsvers. mit Säuren u. Laugen zeigten, daß die peptisierte Proteinmenge stark vom Aschegeh. des Mehles abhängt, d. h. von seiner größeren oder geringeren Pufferwrkg. Die Anzahl der Weizenmehlproteinfraktionen, die nötig sind, um die Mehlproteine restlos zu extrahieren, ist keine bestimmte u. hängt nur von der Wahl des Dispersionsmittels ab. Aus diesem Grunde ist auch die Annahme verschiedener Proteinkörper abzulehnen. Die Abhängigkeit der „Qualität“ eines Mehles von den Proteineigg. kann also nur durch Unters. des Proteins als Ganzes geschehen u. nicht durch Teilung des Proteins in willkürliche Fraktionen. Das beste Dispersionsmittel ist eine verd. Natriumsalicylatlsg., die direkt aus dem Mehl das Protein ohne wesentliche Änderung seiner ursprünglichen Eigg. extrahiert. (Cereal Chem. 13. 522 bis 541. Sept. 1936. Saskatoon, Saskatchewan, Canada. Robin Hood Mills, Ltd.) HAEV.

Natalie P. Kosmin, *Die Bedeutung des Klebers für die Backfähigkeit des Mehles*. Kurze Übersicht. (Mehl u. Brot 36. Nr. 37. 1—3. 11/9. 1936.) HAEVECKER.

Lydia Cookley und J. R. Davies, *Die Zucker- und Backzutaten-toleranz von Weizenmehlen bei der Pulverkuchenherstellung*. Unters. der Abhängigkeit des Backvol. der Porenbdg. u. der Krume- u. Krustebeschaffenheit bei verschiedenen Zusatzmengen. (Cereal Chem. 13. 609—13. Sept. 1936. Chicago, Illinois, Calumet Baking Powder Company.) HAEVECKER.

W. E. Stokes und Laura K. Track, *Zuckertoleranz in der A. A. C. C.-Grundformel zur Untersuchung von Pulverkuchenmehlen*. Zur Unters. der Abhängigkeit des Backresultates vom Zuckersatz ist nur die Anwendung von trockenem Zucker u. nicht von Zuckersirup geeignet. (Cereal Chem. 13. 621—27. Sept. 1936. Brooklyn, New York, Royal Baking Powder Company.) HAEVECKER.

Lydia Cookley und J. R. Davies, *Die Technik der Photographie für dauernde Berichte von Backversuchen*. (Cereal Chem. 13. 613—20. Sept. 1936. Chicago, Illinois, Calumet Baking Powder Company.) HAEVECKER.

Wilfred Gallay und Adam C. Bell, *Die Wirkung verschiedener Stärkearten auf die Stabilität von Backpulvern*. Unters. über Stabilisierungswrkg. von Kartoffel-, Weizen- u. Reisstärke in Phosphat-, Tartrat- u. Kombinationsbackpulvern unter weit voneinander abweichenden Lagerungsbedingungen ergaben: Die Stabilisierungswrkg. nimmt mit der Korngröße ab in folgender Ordnung: Reis → Weizen → Mais → Kartoffel. Kleine Weizenstärkekörner sind wirksamer als große, fein gepulverte Stärke wirksamer als gröbere. Die Stabilität steigt mit der Teilchengröße des Säurebestandteiles, wobei auch die Kristallform wichtig ist. Der Stabilitätsunterschied durch verschiedene Stärkearten wird bei Erhöhung der Feinheit des Säurebestandteiles in zunehmendem Maße erhöht. Die Stabilität sinkt rasch mit Zunahme der relativen Feuchtigkeit. Weitere Einzelheiten u. Angaben über W.-Aufnahme der Stärkearten

bei verschiedener Luftfeuchtigkeit im Original (Tabellen). (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 204—15. Juni 1936. Ottawa, Canada, National Research Labs.) GROSZFIELD.

E. A. Jamalainen, *Über in faulenden Kartoffeln auftretende Colistämme*. In mit Colibacillen verschiedener Herkunft (faulende Kartoffeln, Menschenharn, Kloakenwasser) infizierten Kartoffeln war nach 10—14 Tagen in keinem Falle eigentliche Fäulnis der Knollen nachzuweisen. Ein braunes Anlaufen des Gewebes um die Infektionsstelle ging nur 3—6 mm tief. (Maataloustieteellinen Aikakauskirja 8. 140—54. 1936. Tikkurila, Landw. Vers.-Anstalt. [Orig.: dtsh.]) GROSZFIELD.

Fritz Fleischer, *Ansichten über die Sterilisationstemperaturen bei Dosenkonserven*. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1935. Nr. 50. 3—5. Nr. 51. 5. Braunschweig.) GD.

Albert Lütje, *Die Kellerbehandlung der Obstsäfte*. (Dtsch. Mineralwasser-Ztg. 40. 1132—34. Destillateur u. Likörfabrikant 49. 532—34. 1936. Bremen.) GROSZFIELD.

T. K. Gaponenkow, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Gallertbildung des Systems: Pektin-Zucker-Säure*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1936. II. 3375.) In Anlehnung an die Methode von DUMANSKI (C. 1930. II. 3519. 1931. I. 3660) hat Vf. das System Pektin-Zucker-Weinsäure mit Hilfe von Dreieckdiagrammen untersucht u. hierbei 14 Punkte (unter 66) gefunden, bei denen eine feste Gallerte entsteht. Bei Ersatz der Weinsäure durch A. oder Glycerin wird zwar zunächst die Gallertbildung begünstigt, aber nach 7 Stdn. krystallisiert der Zucker aus u. das System geht in festen Zustand über. Auch mit Mineralsäuren werden negative Ergebnisse erhalten. Pektin bildet mit Zuckern Adsorptionsverb., wobei linksdrehende Zuckerarten besser adsorbiert werden als rechtsdrehende. Pektin aus Zuckerrübenpreßsaft adsorbiert Rohrzucker schlechter als Pektin aus Äpfeln oder Moosbeeren. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 239 bis 242. 1936.) R. K. MÜLLER.

T. K. Gaponenkow und **W. N. Mymrikowa**, *Über die gegenseitige Einwirkung des Pektinstoffes und des Zuckers*. Vorl. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Die gegenseitige Einw. von Monosen u. Biosen einerseits auf Äpfel-, Moosbeeren- u. Zuckerrüben-Pektinhydrat andererseits führt zur Bldg. adsorptiver Vereinigungen infolge gegenseitiger Einw. polarer Gruppen der Komponenten. Die unter variierten Bedingungen ausgeführten Vers. basieren auf der Dialysiergeschwindigkeit der Zucker in Ggw. oder Abwesenheit der Pektinstoffe nach der Methode von TALMUD u. POCHIL (vgl. C. 1933. I. 2393). Insbesondere wurde festgestellt, daß die bei den Zuckerdialysen beobachtete Divergenz eine Kompensation durch Desorption erfährt, die auf osmot. Erscheinung beruht. Äpfelpektinhydrat verursachte stärkere, Rübenpektinhydrat eine geringere Verzögerung der Zuckerdialyse. Gestützt auf die Beobachtung, daß die Verzögerung der Dialyse bei opt.-akt. Zuckern in Ggw. von Kolloiden mit der Drehrichtung entgegengesetztem Vorzeichen zu beobachten ist, vermuten Vf., daß die Adsorption der Zucker durch Kolloide von der opt. Aktivität der beteiligten Stoffe abhängt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 243—46. 1936. Staatl. Forsch.-Inst. f. Kolloidchemie.) LEINERT.

Petrik, *Beschleunigte Fermentation*. Die Tabakgärung kann wesentlich beschleunigt werden durch eine Gärtemp. von 60°. (Tabak-Ind. USSR. [russ.: Tabatschnaja Promyshlennost SSSR.] 1936. Nr. 5. 32—33. Mai.) SCHÖNFELD.

P. Kalmykow, *Über die Konservierung von Fleisch nach der Methode von Wlasewitsch und über die chemischen Veränderungen in demselben bei der Lagerung*. Die ursprünglich von WLASEWITSCH (1905) vorgeschlagene Methode der Fleischkonservierung durch Essigsäure wurde nachgeprüft u. in nachstehender Form besonders für Kriegszeiten empfohlen: Das Fleisch wird zunächst in rechteckigen Stücken von 2—3 kg auf einem metall. Netz 30 Sek. in sd. W. getaucht. Darauf läßt man das W. 5 Min. abfließen u. taucht das Fleisch in Essigsäure 30 Min. lang. Zur Konservierung auf 5 Tage genügt eine Behandlung mit 5%ig. Säure. Für längere Lagerung muß 25%ig. Essigsäure verwendet werden. Zur Vermeidung des Eintrocknens muß das Fleisch mit Paraffin bedeckt werden. Es werden ferner die Veränderungen in der Zus. des Fleisches bei verschiedener Lagerungsdauer untersucht. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 2. 97—102. 1935. Leningrad, Kriegsmedizin. Akad.) KLEVER.

Elliot B. Dewberry, *Der gemeine Hering*. Angaben über Geschichte, Nährwert, Lebensweise u. Rassen von Heringen im Zusammenhange. (Food Manuf. 11. 86—89. 130—33. April 1936.) GROSZFIELD.

Gottlieb Hartmann, *Ein Beitrag zur Reinzüchtung von Mastitisstreptokokken aus verunreinigtem Material*. In der Traubenzuckeragarplatte zeigten Na-Azid, Na-Salicylat, p-Nitrophenol u. Antipyrin gegenüber einigen saprophyt. Keimen stärkere Hemmungswrgk. als gegen Streptokokken. Das den übrigen Stoffen in der Wrkg. überlegene

Na-Azid ließ in Konz. von 0,05% alle Mastitiserreger wachsen, unterdrückte dagegen viele als unangenehme Kulturverunreiniger bekannte Saprophyten (Hefen, Schimmel, *B. subtilis*, *B. coli*, *paracoli*, *proteus* u. dgl.) vollständig noch in Konz. von 0,02%, bei 0,03% auch noch gewisse saprophyt. Streptokokkenstämme. Na-Azid scheint sich daher besonders bei der Herst. von Elektivnährböden für Mastitisstreptokokken zu eignen. (Milchwirtschaftl. Forschg. 18. 116—22. 16/10. 1936. Wien, Tierärztl. Hochschule.)

GROSFELD.

W. Dorner und Marg. Thöni, *Der Propionsäurebakteriengehalt von Milch und käseereitechnisch wichtigen Stoffen*. In mehr als 50% von 501 Proben Lieferantenmilch war der Propionsäurebakteriengeh. (PB.), bestimmt nach abgeändertem Verf. von FRAZIER, SANDERS, BOYER u. LONG, unter 5 im cem, nur 9,3% enthielten über 50, mittlerer Geh. 32. Der PB. von 67 Proben Kesselmilch schwankte zwischen < 10 u. 5600 im cem, Mittel 59, 85% unter 100. Höhere Zahlen bewirkten Blähstörung. Bei 27 Proben Kuhkot lag PB. zwischen 200 u. 2 Millionen, bei Schweinekot durchweg höher. Bei Fettsäurenkulturen u. Magenlab war PB. vernachlässigbar klein. PB. von mit diesen Bakterien geimpften Lab- u. Molkenkulturen war sehr verschieden, nämlich 500—300 000/cem. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 50. 859—66. 1936. Liebefeld-Bern.) Gd.

—, *Der Nährwert der Milch*. (Food Manuf. 11. 347—48. 363.) GROSFELD.

Henri Blin, *Die Technik der Milchbehandlung, Butlerherstellung und Käsebereitung*. Einzelheiten über Trinkmilch, Keimtötungsvermögen der Milch, Vorteile der Pasteurisierung, Einfluß der Melkzwischenzeiten auf Milchmenge u. -güte, Lactation u. Ernährung der Kühe, Verwendung von Magermilch zur Kälberfütterung, Säuregrad des Rahms in Abhängigkeit von der Jahreszeit usw. (Laiterie Ind. Ferme 42. 145—48. 3/10. 1936.)

GROSFELD.

H. Weigmann, *Über das Casein. Auszug aus den Schriften von M. Beau über das Casein*. Besprechung der Arbeiten von BEAU (vgl. C. 1932. II. 1984. 1933. I. 3257. 1935. II. 1998). (Milchwirtschaftl. Forschg. 18. Nr. 3. Suppl. 65—73. 1936.) Gd.

W. Kopaczewski, *Gelierung des Caseins im Zusammenhange mit der Milch*. Na-Caseinatdispersionen gelieren entgegen verschiedenen Literaturangaben durch verschiedene chem. Stoffe, deren Wrkg. additiv verläuft. Die Gelierung zeigt bisweilen period. Charakter als Funktion der angewendeten Konz., z. B. bei HCl. Die Gallerten liefern mehr oder weniger schnelle Synaerese, so die mit NaOH erhaltenen, in anderen Fällen sogar nicht nach 2-monatiger Beobachtung. Die durch l. Ca-Salze gebildeten Gele verflüssigen sich wieder. Zufügung von Milchsäure oder CaCl₂ zu einer Caseindispersion in NaOH ruft mit jedem Tropfen des Reagens Bldg. einer weißen Haut hervor, die sich beim Schütteln wieder l. Das Aussehen der mit Ca-Salzen erhaltenen Gallerte ist eigenartig: Für eine bestimmte Konz. sieht man ein weißes Gel sich beim leichten Schütteln verflüssigen u. in der Ruhe erstarren (Thixotropie). Von Elektrolyten, die an sich ein Gelieren von Na-Caseinatdispersionen nicht bewirken, beschleunigen einige das Gelieren, andere verzögern es, andere zeigen keinen Einfluß. Bei gewissen Elektrolyten hängt die Wrkg. von der angewendeten Endkonz. ab. Im Hinblick hierauf lassen sich die untersuchten Elektrolyten wie folgt unterscheiden: a) Beschleuniger: Cl, Br, SO₄, PO₄, Fe(CN)₆ bzw. Mg, Cd, La u. Ce; b) Verzögerer: Ba, Cu, Fe, Al, Sn; c) ohne Wrkg.: Pb, Ur, Th; d) Umkehrung der Wrkg. bei anderer Zugabe: J, HCO₃, CO₂. Die als Blutantikoagulant bekannten Stoffe, wie Na-Oxalat, -Fluorid, -Polyäthanolat u. Arsenbenzole besitzen keine Antikoagulationswrkg. auf mit Milchsäure versetzte Caseindispersionen. (Lait 16. 801—10. Sept./Okt. 1936.)

GROSFELD.

Olaf Boysen, *Über die Mikroflora des Wilster Marschkäse und ihre Entwicklung während des Reifens*. In allen Reifungsstufen waren Milchsäurebakterien, besonders *Str. lactis*, überwiegend. Streptobakterien traten frühestens nach 14 Tagen auf u. nahmen dann langsam bis zum Ende der Reifung zu. Mikrokokken sind nur in 1—2 Tage altem Käse in größerer Menge vorhanden. Das Eiweißabbauvermögen war teilweise sehr beträchtlich, aber bei einem großen Teil von der vorhandenen Säure abhängig. Den in jedem Käse enthaltenen Colibakterien wird bei der Geschmacksbldg. eine gewisse Rolle zugesprochen; Blähung durch *B. coli commune* trat niemals auf, Gasbldg. durch es ist bei Ggw. von Milchsäurebakterien von der Temp. abhängig. Mit *Bact. lactis aerogenes* infizierte Milch führte zu blähenden Käsen; diese Bakterien sterben im reifenden Käse sehr bald ab. Verss. mit *Str. lactis* ergaben nur ein geringes proteolyt. Vermögen. Als Ursache eines gelegentlich auftretenden Fehlers, des „Jaffigen“ Geschmacks, wird gehäuftes Auftreten von *Bact. coli commune* angesehen. (Milchwirtschaftl. Forschg. 18. 150—68. 16/10. 1936. Itzehoe.) Gd.

L. K. Lapinski, *Zur Bestimmung des gebundenen Wassers in Käse*. Das nach DUMANSKI (C. 1934. I. 1171) bestimmte „gebundene“ W. nimmt bei der Käseerzeugung ab. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 549—53. 1935.) SCHÖNFELD.

W. Kirsch, *Stand der wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Grünfütter-einsäuerung*. Das in Deutschland am meisten angewandte Verf. ist die Kaltvergärung. Milchsäures Gärfutter wirkt sich in Verb. mit unvergorenen Futtermitteln nicht un-günstig aus, bei künstlich angesäuertem ist außerdem Kalkzusatz erforderlich; bei Hartkäseherst. ist Gärfutter nur mit größter Vorsicht zu verabreichen. Näher unter-sucht werden müssen unter anderen noch die Rolle von Zucker- u. Säurezusätzen u. der CO₂, die Unters.-Verff. zur Beurteilung des Gärfutters, Ursache u. Umfang des Eiweißabbaues sowie der Einfluß der Silagefütterung auf die tier. Prodd. (Forschungs-dienst 1. 58—63. 1/1. 1936. Königsberg i. Pr.) LUTHER.

W. B. Nevens und **A. F. Kuhlman**, *Alfalfasilage*. Verss. an 23 kleinen Metall-silos u. 3 hölzernen Zisternen (tanks); erstere eignen sich vorzüglich für Verss. über Silage. Wurde bei der Ensilierung Molkenpulver in Mengen von 1, 2, 3, 4 u. 5% des Alfalfa (Alf.) gemischt, so stieg der Säuregeh. der Silage über den mit Alf. allein, wobei die größeren Zusätze auch meist die sauerste Silage lieferten. Schwarze Rohrzucker-melasse u. Milchsäurekulturen riefen ebenfalls gewisse Säurezunahmen hervor. Eine Silage von guter Beschaffenheit wurde durch Mischen von gehäckseltem jungem Grün-mais mit gehäckseltem Alf. erhalten. Ungehäckseltes Alf. hielt sich weniger gut als gehäckseltes, ließ sich aber doch unter geeigneten Bedingungen leicht als Silage konser-vieren. 5 verschiedene Proben von Alf. mit 23—39% Trockenmasse ohne Zusätze (außer von kleinen Mengen W.) lieferten gut haltbare Silage; 39% ist aber die obere Grenze für erfolgreiche Ensilierung von Alf. allein. Alf.-Silage ist ein sehr schmack-haftes Futter für Milchkühe u. von ähnlichem Futterwert wie Maissilage, doch ist die Laxativwrkg. der Silage von Alf. größer als die von Mais. (J. Dairy Sci. 19. 611—17. Sept. 1936. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFIELD.

Telesforo Bonadonna, *Die Reiskleie in der Ernährung der Milchkühe*. Aus-gedehnte Fütterungsverss. zeigten, daß selbst 25 oder 40% Reiskleie im Futter während einer langen Periode in keiner Weise die Freßlust verringerten oder der Gesundheit schaden. Auf den Fettertrag wirken große Mengen vermindern, nicht solche von 50%. Weitere Einzelheiten (Tabellen, Angaben über Käsereife-tauglichkeit u. a.) im Original. (Lait 16. 811—32. Sept./Okt. 1936. Soc. des Eleveurs de la Province de Pavie.) GROSZFIELD.

A. G. Kuhlmann und **O. N. Golossowa**, *Verwendung der physikalisch-chemischen Analyse zur Untersuchung von Bäckereierzeugnissen*. (Vgl. C. 1936. II. 206.) Es wurde die Peptisation von Mehl durch W. untersucht. Die Hydrosol wurden nach WO. OSTWALD (Kolloid-Z. 36 [1923]. 46) bereitet, u. die Sole zur Konstruktion eines Dreieck-diagrammes verwendet (die 3 Spitzen entsprechen der hydrophoben Fl., dem Hydrosol u. der hydrophilen Fl.). Zur Koagulation von Mehlhydrosolen eignen sich am besten CH₃OH + Äthylacetat. Gute Ergebnisse erhält man auch mit Ä. + Ä. Die Koagu-lationszone bei Einw. des Koagulationsgemisches vergrößert sich mit der Einw.-Dauer; sie wurde nach 4 Stdn. notiert. Die Koagulationsgeschwindigkeit u. Zahl der koagulierten Punkte nimmt zu mit der Temp. Konstanz der Koagulationszone wird bei niederen Temp. nach 6—7 Stdn., bei 40—60° nach 2 Stdn. erreicht. Die zur Aufstellung des Dreieckdiagrammes benutzten Verss. wurden nun wie folgt ausgeführt: Lufttrockenes, 15 g Trockensubstanz enthaltendes Mehl wurde mit 150 cem (minus H₂O-Geh. der Mehlprobe) W. 5 Min. geschüttelt u. 1 Stde. stehen gelassen. Nach nochmaligem Schütteln wurde in der OSTWALDSchen Vorr. filtriert. Das Sol diente für die Auf-stellung des Dreiecks nach GIBBS-DUMANSKI (bei Raumtemp.). Der Koll.-Zustand wurde nach 4 Stdn. beobachtet u. das Ergebnis in das Dreieckdiagramm eingetragen. Durch Verb. der Punkte gleichen Koll.-Zustandes wurden die Zonen vollständiger u. unvollständiger Koagulation, der Trübung u. Entschichtung erhalten. Zur Best. der peptisierbaren Koll. wurden 5 cem Hydrosol mit 15 cem Ä. + 30 cem A. 1 Stde. auf 60—65° erwärmt u. das Koagulat nach Auswaschen usw. gewogen. Die wichtigeren Mehlsorten ergeben nach dieser Methode, d. h. nach ihrer Hydrophilie eine Reihe, welche ihrer W.-Bindungsfähigkeit (C. 1935. I. 975) entspricht. Die Menge der peptisierbaren Koll. war für die einzelnen Mehlsorten spezif. Die Dreieckmethode gestattet die Unter-scheidung von Winter- u. Sommerweizenmehl. Die Peptisation von Mehlgemischen verläuft nicht additiv, zu beobachten ist gegenseitige Peptisation der Mehle. Bei der Teigbereitung u. beim Backen ändert sich der Geh. an peptisierbaren Koll., der im h.

Brot ein Maximum erreicht u. beim Reifen abnimmt. Die Peptisationskurven entsprechen grundsätzlich den W.-Bindungskurven der Mehle. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 555—69. 1935.)

SCHÖNFELD.

D. A. Magraw und L. E. Copeland, *Bestimmung der Nichtfettbestandteile der Milch im Brot*. Ein größeres Stück Brotkrume wird zerteilt u. an der Luft vorgetrocknet. Ein Teil dieses Masters wird zur W.-Best. benutzt. 15 g des lufttrocknen Masters werden in einem 300 cem-Meßkolben mit 200 cem W. 30 Min. im sd. W.-Bad digeriert, abgekühlt, auf 300 aufgefüllt u. zentrifugiert. 150 cem Zentrifugat werden im 300 cem-Kolben mit 150 cem A. (95%) vermischt, auf 300 aufgefüllt u. nach 10—15 Min. von der entstandenen Flockung abzentrifugiert. 250 cem Zentrifugat werden bis zum Verschwinden des A. gekocht u. im 200 cem-Meßkolben mit h. W. auf ein Vol. unter 150 cem verd. Man fügt 0,25 g tier. Diastase hinzu u. läßt im W.-Bad bei 53—55° 25—30 Min. stehen, kühlt ab, fügt nochmals 0,25 g Diastase hinzu u. wiederholt das Erhitzen. Nach dem Abkühlen werden 1,5—2 g Bäckerhefe hinzugegeben, lose verschlossen, 17—18 Stdn. bei 28° vergoren, auf 200 aufgefüllt u. zentrifugiert. 190 cem Zentrifugat werden auf ca. 50 cem eingedampft u. in einen 100 cem-Kolben mit h. W. gespült. Man fügt 10 cem gesätt. neutrale Pb-Acetatlg. hinzu, füllt auf 100 auf u. zentrifugiert ab. 75 cem Zentrifugat werden im 100 cem-Meßkolben mit 2,5 cem 5%_{ig} HgCl versetzt u. nach 30 Min. Stehenlassen mit gelegentlichem Schütteln 10 cem 20%_{ig} Phosphorwolframsäure hinzugegeben. Nach dem Auffüllen auf 100 cem wird zentrifugiert u., falls die Lsg. noch nicht völlig klar ist, noch einmal filtriert. Die klare Lsg. wird mit H₂S gesätt. u. filtriert. 50 cem des klaren, farblosen Filtrates werden im 300 cem-Kolben bis zur Entfernung des H₂S gekocht, auf ca. 50 wieder verd. u. die Lactose nach der Methode von MUNSON u. WALKER bestimmt. Die Berechnung des Geh. an Nichtfettbestandteilen der Milch auf Brottrockensubstanz geschieht nach der Formel:

$$\% \text{ Geh.} = [(g \text{ Lactose} - 0,006) / (0,48 \times 2,332) (100 - \% \text{ W.-Geh})] \times 100.$$

In dieser Formel sind verschiedene Korrektionsfaktoren für die Voll. der Ndd. enthalten. Die Methode arbeitet auf $\pm 0,5\%$ genau. (Cereal Chem. 13. 541—49. Sept. 1936. Chicago, Illinois. American Dry Milk Institute, Inc.)

HAEVECKER.

W. Burns Brown, *Die Borsäurebestimmung in Trockenfrüchten*. Nach ausführlicher Besprechung der günstigsten Arbeitsbedingungen schlägt Vf. folgendes Verf. vor: 25 g zerkleinerte Frucht werden in der Porzellanschale mit 10 cem 2-n. NaOH-Lsg. durchfeuchtet, getrocknet, verkohlt, die Kohle mit 10—15 cem 2-n. HCl ausgezogen. CO₂ durch Erhitzen ausgetrieben, im 100-cem-Meßkolben filtriert, bis 50 cem Filtrat mit h. W. ausgewaschen, Filter u. Rückstand mit etwa 20 cem Kalkwasser eingetrocknet u. weiß verascht. Man löst die Asche in 2—3 cem N-HCl u. filtriert in den 100-cem-Kolben. Dann werden 1 cem 10%_{ig} Lsg. von CaCl₂·6H₂O u. 0,2 cem 1%_{ig} Phenolphthaleinslg. sowie n. NaOH bis blaßrosa Färbung zugegeben, darauf 0,1 cem Alkali u. zur Marke aufgefüllt. Zu 75 cem Filtrat im 250-cem-Erlenmeyerkolben gibt man 0,1 cem Lsg. vom Indicator „Sofnol Nr. 1“ (1,2 g in 1 l A., bis zur roten Farbe mit n. H₂SO₄ angesäuert, 1 Min. gekocht u. weiter mit 0,2 cem Phenolphthaleinslg. versetzt). Titriert wird mit 0,05-n. NaOH. Nach Erreichung des Sofnol-Endpunktes fügt man 1 g neutralen Mannit zu u. titriert, bis die Rotfärbung $\frac{1}{2}$ Min. beständig ist. Ergebnis eines Blindvers. (etwa 0,1 cem) wird abgezogen. 1 cem 0,05-n. NaOH entspricht 3,09 mg H₃BO₃. — Gefunden in *Trockentrauben* (Sultaninen, Korinthen u. a.) verschiedener Herkunft 0,100—0,250%₀₀ H₃BO₃. (Analyst 61. 671—80. Okt. 1936. Slough, Bucks, Imp. Coll. of Science u. Technol.)

GROSZFELD.

S. Gobert, *Bestimmung des Coffeins in Kaffee, Kaffeeauszügen, coffeinfreiem Kaffee und Tee*. (Vgl. C. 1931. II. 1778.) Vf. bespricht einige Verbesserungen. Bei coffeinfreiem Kaffee erfolgt die Extraktion mit Essigester unter Zentrifugieren. Die Einwaage wird dabei auf 10 g erhöht. Zur Reinigung des Coffeinauszuges eignet sich KMnO₄ nach LENDRICH u. NOTTBOHM am besten, doch bereitet die für genaue Ergebnisse nötige Vermeidung eines H₂O₂-Überschusses bei der Zerstr. des KMnO₄ Schwierigkeiten. Bei unter 0,05% Coffeingeh. ist stets Kontrolle durch N-Best. im Coffein nötig. Angabe von Arbeitsvorschriften für Tee, Kaffee u. Kaffeegetränke. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 417—20. Juli/Aug. 1936.)

GROSZFELD.

L. H. Lampitt und H. S. Rooke, *Citronensäure in Milch und ihre Bestimmung*. Nach abgeändertem Verf. von SOMMER u. HART (vgl. C. 1919. II. 364) wurde durch Ausziehen des H₃PO₄ u. Citronensäure onthaltenden Sirups mit A. die Citronensäure in Kristallen erhalten. Abänderungen des DENIGES-Verf. zur Citronensäurebest. waren

nicht auf alle Konz. anwendbar u. versagten bisweilen. Die Acetonverf. erwiesen sich als langwierig u. unzuverlässig. Am besten bewährte sich das Pentabromacetonverf. in folgender Form: Zu 50 ccm Milchserum nach LAMPITT u. BOGOD (vgl. C. 1932. II. 938) + 10 ccm H₂SO₄ gibt man 5 ccm 37,5%_{ig}. KBr-Lsg., behandelt nötigenfalls (außer bei reiner Citronensäurelsg. u. Milchserum) wie üblich mit Bromwasser u. gibt zur klaren Lsg. unter ständigem Schütteln aus einer Bürette tropfenweise 5%_{ig}. KMnO₄-Lsg., bis ein brauner Nd. bestehen bleibt, etwa 10 ccm für 25 ccm Milchserum oder 0,1 g Citronensäure. Nach 1 Stde. wird nach etwaigem Verschwinden des Nd. weiteres KMnO₄ zugefügt, FeSO₄-Lsg. (200 g krystallin. Salz in 1%_{ig}. H₂SO₄/Liter) bis zur blaßgelben Lsg. zugegeben u. dann über Nacht im Eisschrank gehalten. Der Nd. wird im Glastiegel (10 G 4) gesammelt, nacheinander mit 10—10—5 ccm k. W. gewaschen, 16 Stdn. vakuumgetrocknet, gewogen, in A. u. darauf in Ä. gel. u. Tiegel zurückgewogen. Bei W = Gewichtsunterschied, V = Vol. des Filtrates des Rk.-Gemisches ohne Waschwasser ist: Citronensäure (wasserfrei) = $0,424 (W + 0,00005 V)$. (Analyst 61. 654—65. Okt. 1936.)

GROSZFIELD.

Joachim Wille, *Die Bestimmungen des Natrons in Sauermilchkäsen und die Bestimmungen der Alkalisierung von Milch, Dauermilch und Trockenmilch*. Angabe von Arbeitsvorschriften zur Best. des Cl nach VOLHARD u. des Na mit Uranylzinkacetat (Milchwirtschaftl. Forschg. 18. 111—15. 18/10. 1936. Berlin, Milchwirtschaftsverband Kurmark.)

GROSZFIELD.

Kitchen Art Foods, Inc., übert. von: **Heinz G. Lorenzen**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung eines stärkemehlhaltigen Nahrungsmittels*. Stärke wird mit einer geeigneten Farbstofflsg. getränkt u. bei Temp. unterhalb des Kp. des W. so lange entwässert, bis ein W.-Geh. von 4%_{ig} vorhanden ist, wozu etwa 8 Stdn. benötigt werden. Die M. wird gekörnt u. nach Mischung mit gekörntem Zucker zu Preßlingen verformt. Die Prodd. werden zu Bereitung von Puddings u. dgl. unter Zusatz der üblichen Geschmacksstoffe usw. verwendet. (A. P. 2045 019 vom 3/4. 1933, ausg. 23/6. 1936.)

NITZE.

Kitchen Art Foods, Inc., Chicago, übert. von: **William Ayer Mc Kinney**, Winnetka, und **Heinz G. Lorenzen**, Chicago, Ill., V. St. A., *Hefepreparat*. Man vermischt ohne Anwendung von Wärme trockene Hefe mit Zucker, einem Speisefett, Stärke, Milchpulver u. einer geringen Menge Glycerin als Weichhaltungsmittel. (A. P. 2031 724 vom 13/2. 1933, ausg. 25/2. 1936.)

BIEBERSTEIN.

Souren Z. Avedikian, New York, *Bleichmittel zum Bleichen von Mehl u. anderem pflanzlichem Gut*. Ein Aldehyd u. ein Säurehalogenid werden mit einem bas. Grundstoff zu einer Paste verührt, hierauf wird die M. getrocknet (nicht über 65°) u. gepulvert. Verwendet werden *o*-, *m*- u. *p*-Chlorbenzaldehyd, die entsprechenden Nitrobenz-, Brombenzaldehyd, Chloracetaldehyd oder Vanillin; Benzoyl- oder Acetylchlorid oder -bromid. Als Grundstoff dienen Carbonate, Bicarbonate, Oxyde u. Hydroxyde des Na, K, Li, Mg, Ca. Spuren von Mn-, Ni-, Co-, Fe- oder Cu-Salzen erhöhen die Wrkg. (A. P. 2049 888 vom 18/12. 1933, ausg. 4/8. 1936.)

VIELWERTH.

John Kremer, Southport, Conn., *Backverfahren*. In einer geeigneten Vorr. wird der Teig durch einen Kanal gedrückt, in dem Elektrodenplatten angeordnet sind. Das Backen geschieht durch die beim Durchgang des elektr. Stromes im Teig selbst erzeugte Widerstandshitze. (A. P. 2054 937 vom 30/7. 1932, ausg. 22/9. 1936.)

VIELWERTH.

Tropical Fruit Preserves Proprietary Ltd., übert. von: **Robert Yeomans Whalley**, Melbourne, *Konservierender Überzug auf Citrusfrüchten*, bestehend aus Vaseline oder einem ähnlichen KW-stoff, dem etwa 10%_{ig} H₃BO₃, $\frac{1}{5}$ %_{ig} Na-Benzolat u. $\frac{1}{8}$ %_{ig} Jod beigemischt sind. (Aust. P. 541/1936 vom 12/2. 1936, ausg. 10/9. 1936.)

VIELWERTH.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Zuckerwerk jeder Art, Speiseeis u. dgl.* Man setzt neben Zucker u. Fett zwecks Red. der Viscosität einen Phosphorsäureester einer Polyoxyverb. (z. B. Glycerin) zu, bei der ein H wenigstens einer Hydroxylgruppe durch eine hochmolekulare lipophile Gruppe ersetzt ist; das Phosphorsäureradikal soll hydrophile Eigg. besitzen u. frei von an C direkt gebundenem N sein. (A. P. 2025 985 vom 12/2. 1934, ausg. 31/12. 1935.)

BIEBERSTEIN.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Zuckerwaren aller Art*. Man setzt bei der Bereitung der Zuckermassen, um ihre Viscosität herabzusetzen, einen Phosphorsäureester zu, den man erhält durch Vorbehandlung eines lipophilen Körpers mit mindestens einer (mit P₂O₅ reagierenden) Hydroxylgruppe, z. B. eines Diglycerids,

mit P_2O_5 , anschließende Einw. von P_2O_5 auf das erhaltene Prod. zwecks Bldg. eines Esters mit hydrophilen Eigg. u. Neutralisierung des Prod. mit NH_3 . (A. P. 2 025 986 vom 3/4. 1935, ausg. 31/12. 1935.) BIEBERSTEIN.

Ireks Akt.-Ges., Kulmbach, übert. von: **George Purucker**, Naumburg a. S., *Nähr- und Würzmittel*. Man läßt Pentosen, z. B. Xylose, in Ggw. von W., gegebenenfalls unter Zusatz von Hexosen, auf Eiweißabbauprod. enthaltende Stoffe, z. B. aus Hefe, Milch oder Malz gewonnene, einwirken, zweckmäßig unter Anwendung von Wärme. Der Geh. des Gemisches an Eiweißabbauprod. kann dadurch gesteigert werden, daß man es einer bakteriellen Säurefermentation unterwirft. (E. P. 448 813 vom 8/5. 1935, ausg. 16/7. 1936. D. Prior. 8/5. 1934.) BIEBERSTEIN.

Griffith Laboratories, Inc., übert. von: **Carroll L. Griffith** und **Lloyd A. Hall**, Chicago, Ill., V. St. A., *Gewürzmischungen*. Um Gewürzmischungen, die als wesentlichen Bestandteil NaCl u. als färbendes Mittel Harzöle des span. Pfeffers enthalten, vor Entfärbung u. Zers. zu bewahren, werden noch Stoffe zugesetzt, die entstehende Säuren abstopfen können, z. B. Stoffe, die Alkalien oder organ. Basen abspalten können, wie Triäthanolamin, MgO, $CaCO_3$, oder eine Pufferwrkg., wie Milchpulver, Na-Citrat, Na-Tartrat, besitzen. Gleichzeitig gibt man Lecithin zu, das als negativer Oxydationskatalysator wirkt. Von aufgeführten geeigneten Mischungen wird folgendes Beispiel genannt: 217 (Teile) NaCl, 6 $NaHCO_3$, 3 Lecithin, 3,2 Glycerin, 3,2 Capsicumharze, 0,2 Ingwerharze u. 3,2 Gewürzöle, z. B. Nelkenöl. (A. P. 2 032 612 vom 16/6. 1934, ausg. 3/3. 1936.) NITZE.

Standard Brands Inc., New York, übert. von: **Herbert C. Gore**, Scarsdale, **Quick Landis**, New York, und **Charles N. Frey**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Kaffeebehandlung*. Kaffee wird geröstet u. in noch w. Zustand in die Atmosphäre eines inerten Gases, z. B. CO_2 , gebracht. Auch das nachfolgende Vermahlen sowie das Verpacken u. Lagern werden in solcher Atmosphäre, zweckmäßig unter Kühlen auf eine Temp. zwischen -112° u. $+50^\circ$ F, durchgeführt. (A. P. 2 046 158 vom 24/6. 1932, ausg. 30/6. 1936.) BIEBERSTEIN.

Max A. Schlesinger, New York, N. Y., übert. von: **David Pelton Moore**, Avon Park, Fla., V. St. A., *Behandeln von Kaffee*. Die gerösteten Kaffeebohnen werden zerkleinert, dann zwecks Entfernung der in ihnen enthaltenen Gase einem Vakuum u. schließlich einer Behandlung mit CO_2 unter Druck unterworfen. Der so haltbar gemachte Kaffee wird luftdicht verpackt. (A. P. 2 037 037 vom 6/3. 1933, ausg. 14/4. 1936.) BIEBERSTEIN.

Smithfield & Argentine Meat Co. Ltd., London, und **James Arnold Brewster**, Buenos Aires, *Fleischbehandlung*. Um während der Kühlagerung (Schiffstransport) das Ausfrieren von Eiskristallen im Muskelgewebe zu verhindern, wird durch die Fleischstücke ein elektr. Strom geschickt. Die Widerstandswärme verhindert dann das völlige Durchfrieren. (E. P. 451 282 vom 13/2. 1935, ausg. 3/9. 1936.) VIELWERTH.

Hugh E. Allen, Evanston, Ill., *Pökelsalz*, bestehend aus Alkalinitrat u. -nitrit, *Mono-Na-Glutamat*, NaCl u. einem zucker- u. geschmacksstoffhaltigen Bindemittel, das die anderen Bestandteile zu einzelnen Körnchen verkittet. (A. P. 2 054 646 vom 21/1. 1935, ausg. 15/9. 1936.) VIELWERTH.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Herbert Metzner**, Altona), *Trockenpökelfverfahren* unter Verwendung eines Gemisches von NaCl u. Nitrat, dad. gek., daß als Nitrat $NH_4 \cdot NO_3$ verwendet wird. (D. R. P. 636 438 Kl. 53c vom 28/12. 1933, ausg. 9/10. 1936.) VIELWERTH.

Hans Schmalfuss, Altona-Groß-Flottbek, und **Hans Werner**, Hamburg, *Verarbeitung von Seetieren*. Wale, Fische, Fischteile, Heringe oder Kleinfische werden ohne Zusatz von W. einer kurzen Hitzebehandlung bei Temp. von etwa $90-96^\circ$ oder einer osmot. Behandlung unter Zusatz von Salz unterworfen. Die nach Abtrennung der Fl. durch Pressen oder Schleudern erhaltene feste M. wird auf *Futtermittel* verarbeitet, während die Fl. zur Herst. von *Lebensmitteln* dient. (E. P. 445 275 vom 1/10. 1934, ausg. 7/5. 1936. D. Prior. 31/8. 1934.) KARST.

Southern Whaling & Sealing Co. Ltd., London, und **Bertram Ravenscroft Bostock**, England, *Verarbeitung von Walfleisch*. Das Fleisch von Walen, Robben oder anderen Seesäugetieren wird in Scheiben von etwa 1—2,5 cm Dicke geschnitten u. für etwa 15—30 Minuten in sd. W. oder mittels Sattdampf unter Druck gekocht, um einen Teil des W., etwa 50%, aus dem Fleisch zu entfernen, die Eiweißstoffe zu koagulieren u. die Ölzellen zu zerstören. Die teilweise entwässerte Fleischmasse wird dann von dem W. u. Öl abgetrennt, zerrissen u. gegebenenfalls von Eisenteilen befreit.

Durch Pressung wird darauf ein weiterer Teil des W. u. der größte Teil des Öles entfernt, worauf man den Rest des W. nach Zerkleinerung der M. durch Verdampfung zum Entweichen bringt. Zum Kochen der Fleischscheiben können h. Leimbrühen oder h. Seesalzlgg. verwendet werden. Man erhält *Futtermittel* von ausgezeichnete Beschaffenheit. (E. P. 449 499 vom 23/7. 1935, ausg. 23/7. 1936.) KARST.

S. M. A. Corp., Cleveland, übert. von: William O. Frohring, Shaker Heights, O., V. St. A., *Behandlung von Milch*. Man erhitzt Milch zwecks Vernichtung der Bakterien u. Sporen entweder 8 Stdn. auf 212° F oder 3 Stdn. auf 235° oder 1½ Stde. auf 245° oder ½ Stde. auf 260°, ohne die Eiweißstoffe zu schädigen u. unter Vermeidung einer Karamelisierung. Die so behandelte Milch läßt sich säuern, ohne daß sich Caseinklumpen bilden. (A. P. 2 036 404 vom 4/1. 1933, ausg. 7/4. 1936.) BIEBERSTEIN.

William Cuthill Mason und William Wood Hutcheson, London, *Molkenpulver*. Molke wird zunächst im Vakuum bei einer Temp. von nicht über 156° F in einem Verdampfer eingedickt u. dann auf einem mit Dampf beheizten Walzentrockner verflokt, worauf die Vermahlung erfolgt. (E. P. 447 105 vom 4/2. 1936, ausg. 11/6. 1936.) BIEB.

Western Condensing Co., San Francisco, übert. von: David D. Peebles, Eureka, Cal., V. St. A., *Casein*. Magermilch wird auf etwa 130° F erhitzt, dann auf Zimmertemp. abgekühlt u. mit Lab unter Rühren versetzt. Der sich bildende fein verteilte Caseind. wird abgetrennt, gewaschen u. durch Zerstäuben getrocknet. (A. P. 2 034 056 vom 18/6. 1932, ausg. 17/3. 1936.) BIEBERSTEIN.

Kraft-Phenix Cheese Corp., übert. von: Forest H. Clickner, Chicago, Ill., V. St. A., *Casein*. Man vermischt schnell u. innig einen auf nicht über 110° F erhitzten Magermilchstrom (unpasteurisiert) mit einem Mineralsäurestrom. Das Casein scheidet sich dabei in fein verteilter Form aus. Die Säure dringt infolge des starken Wirbels tief in die Quarzteilchen ein u. bringt das Casein auf seinen isoelekt. Punkt. Nach Abtrennung der Molke wird das Casein gewaschen u. getrocknet, vorzugsweise auf einen W.-Geh. von ca. 6%. (A. P. 2 044 282 vom 28/9. 1933, ausg. 16/6. 1936.) BIEB.

Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges., Hamburg, *Gewinnung von Casein*. Das eiweißhaltige pflanzliche Gut wird mit W. oder einer wss. alkal. Lsg. ausgezogen, worauf man aus dem Extrakt das Eiweiß durch Elektrolyse sich an der Anode (Graphit, Elektrophosphor) abscheiden läßt. Die Anodenbelastung beträgt < 1 Amp./qdm. Als alkal. Stoffe, die dem W. zugesetzt werden, kommen Alkalien, Erdalkalien, Mg(OH)₂ Carbonate, NH₃, Amine o. dgl. in Frage. (E. P. 446 967 vom 8/10. 1934 u. 23/1. 1935, ausg. 4/6. 1936.) BIEBERSTEIN.

Bernhard Nowak, Deutschland, *Käse*. Man gewinnt den Quarg dadurch, daß man die Milch nacheinander oder zusammen mit einem Schleimstoff wie Traganth u. Lab versetzt. (F. P. 800 529 vom 11/1. 1936, ausg. 7/7. 1936. D. Prior. 12/1. 1935.) BIEBERSTEIN.

A. A. Glotow, U. S. S. R., *Futtermittel in Brikettform*. Stroh, Heu, Blätter o. dgl. werden zerkleinert, auf 120—250° erhitzt u. gegebenenfalls nach Zusatz von Mehl, Schrot o. dgl. brikettiert. (Russ. P. 47 537 vom 17/1. 1935, ausg. 30/6. 1936.) RICHT.

René Cayrou, Contribution à l'étude de la pasteurisation du lait destiné à l'approvisionnement des villes ou des grands centres d'épouvus de bétail laitier. Le procédé de H. Stassano (stassanisation). Toulouse: Lion et Fils 1936. (147 S.) 8°.

Clarence Henry Eckles and others, Milk and milk products. 2nd ed. London: McGraw-Hill 1936. (399 S.) 21 s.

Donald K. Tressler and Clifford Evers, The freezing preservation of fruits, fruit juices and vegetables. New York: Avi Pub. Co. 1936. (369 S.) 12°. 5.00.

M. W. Tuschneid, Die kältetechnologische Verarbeitung schnellverderblicher Lebensmittel [Cholodil'naja tehnologija, dt.]. Übertr. u. neubearb. v. Eduard Emblík. Kirchhain: Brücke-Verl. Schmiersow 1936. (XI, 506 S.) gr. 8°. M. 22.—; Lw. M. 24.40.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

K. Täufel und O. Bauer, *Zur Frage der Beziehungen zwischen fetten und ätherischen Ölen*. Aus der Arbeit geht hervor, daß sich Gesetzmäßigkeiten aus dem Vork. von Methylketonen in äther. Ölen einerseits u. dem Vork. der entsprechenden Fettsäuren in den fetten Ölen andererseits nicht erkennen lassen. Auch in Fetten, wie dem Lorbeerfett u. der Muskatbutter, wo fettes u. äther. Öl zusammen vorkommen, ergeben sich keine Anzeichen für eine Verknüpfung für den β-Abbau zu Methylnonyl- bzw. Methyl-

undecylketon aus der Laurin- bzw. Myristinsäure. (Fette u. Seifen 43. 131—32. Aug. 1936. Karlsruhe, Staatl. Lebensmittelsunters.-Anstalt d. Techn. Hochschule.) NEU.

H. Marcelet, *Studien über die Stoffe, welche in den Pflanzenölen den charakteristischen Geschmack und Geruch hervorrufen. Vorkommen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.* Fortsetzung der Unters. über die flüchtigen Stoffe bei der W.-Dampfdest. der Öle, d. h. der bei der Desodorierung entweichenden Stoffe; es wurden die Destillate von Oliven- u. Erdnußöl analysiert. Über die aus dem Olivenöldestillat isolierten ungesätt. u. gesätt. KW-stoffe wurde bereits früher berichtet (vgl. C. 1936. II. 1459). Die Unters. wurde durch Best. der Fluorescenz der aus dem Unverseifbaren des Destillats isolierten KW-stoffe ergänzt. Es fluorescieren: *Oleatridecen*, $C_{13}H_{24}$, blau auf gelbem Grund, *Oleahexadecen*, $C_{16}H_{30}$, weißblau, ebenso $C_{15}H_{26}$, *Oleanonadecen* u. $C_{23}H_{42}$, *Oleatricosen*; *Oleoactocosen*, $C_{23}H_{50}$, fluoresciert malvenfarbig, $C_{36}H_{68}$, *Oleahexatriaconten*, grün auf kastanienbraunem Grund, $C_{24}H_{50}$, *Oleatetracosan* u. $C_{26}H_{54}$, *Oleahexacosan*, malvenfarbig auf transparentem Spiegel. Während das Destillat der Olivenöldesodorierung ein Öl war, dessen Kennzahlen vom Olivenöl sehr verschieden waren u. das 4—7,5% Unverseifbares enthielt, wurden bei der Desodorierung des Erdnußöles 4,5 kg pro t an Destillat erhalten, welches neben den Geruchs- u. Geschmacksstoffen größere Mengen mechan. mitgerissenen Erdnußöles zu enthalten schien. Das aus dem Destillat erhaltene braune Öl, das bei Raumtemp. einen reichlichen Nd. ausscheidet, hatte folgende Kennzahlen: D_{20}^{25} 0,911 (0,914), n_D^{15} = 1,4600 (1,4609), freie Fettsäuren 8,8 (25,0%), VZ. 188 (197), JZ. 80 (78), Unverseifbares 0,72 (0,91), Phytosterin 0,68 (0,86%). — Zur Isolierung des Unverseifbaren aus den durch den W.-Dampf mitgerissenen öligen Prodd. wurde das Olivenöldestillat bei 5 mm Hg dest. (P. 208⁹). Das so erhaltene Destillat enthielt das gesamte Unverseifbare, u. dieses kann wegen der höheren Konz. leichter daraus gewonnen werden als aus dem gesamten Öl, welches mit dem überhitzten Dampf bei der Desodorierung übergeht. Während aber aus dem Olivenölprod. 50% Fett abdest. werden konnten, lieferte der Rückstand aus Erdnußöl nur kleine Mengen Destillat (38,6 g aus 11,44 kg). Durch Verseifen wurden daraus 4,6 g fl. KW-stoffe erhalten von äußerst unangenehmem Geruch (1,8 g pro t Erdnußöl). Fraktionierte Dest. der KW-stoffe (bei 3 mm Hg) lieferte eine Fraktion (I), Kp_3 120—125°, n_D^{15} = 1,4656, D^{15} 0,8200, JZ. (HANUS) 121, Mol.-Gew. 209; u. eine Fraktion (II), Kp_3 180—185°, n_D^{15} = 1,4761, D^{15} 0,8550, JZ. 78, Mol.-Gew. 267, I entspricht $C_{15}H_{30}$ (*Hypogäen*), II $C_{19}H_{38}$ (*Arachiden*). I fluoresciert mauvfarben auf goldgelbem Grund, II grünlich auf schwarzbraunem Grund. Die KW-stoffe aus den Olivenöl- u. Erdnußöldestillaten besitzen einen unaussprechlich widrigen Geschmack; nachdem die übrigen Bestandteile dieser Öl-W.-Dampfdestillate geschmacklos sind, müssen die KW-stoffe als die einzigen Träger des spezif. Ölgeschmacks u. geruchs betrachtet werden. Nachdem die erste Geschmacksempfindung vorüber ist, kann man deutlich den eigentümlichen Geschmack der betreffenden Öle wahrnehmen. (J. Pharmac. Chim. [8] 24 (128). 213—25. 1/9. 1936. Nizza.) SCHÖNFELD.

Ulrich Gerloff, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung fetter Öle in verschiedenen Teilen einer Pflanze.* Kennzahlen des Samenöles (17,9%; I) u. Wurzelöles (0,69%; II) der Pfingstrose (*Paeonia officinalis*): n_D^{20} I = 1,4779, II = 1,4888; SZ. I 33,1, II 45,6; VZ. I 189,4—192,9, II 161,3—161,7; JZ. (KAUFMANN) I 184,7 bis 189,1, II 112,5—113,9; RhZ. I 121,2—122,3, II 85—85,3; Unverseifbares I 0,73—0,81, II 18—18,5%; Gesamtfettsäuren I 94,1—94,3, II 76,9%. Fettsäuren: n_D^{20} I = 1,4712, n_D^{40} II = 1,4679; NZ. I 215,8, II 211,0; mittleres Mol.-Gew. I 260,6, II 265,9; JZ. I 190,5—191,8, II 124,4—124,9; RhZ. I 123—124, II 78,4—79,4; Hexabromidzahl I 48,2—50,1, II 9,8, feste Säuren I 2,48, II 18,6%; fl. Fettsäuren I 95,1, II 78,8%. Zus. der Säuren: Ölsäure I 23,4, II 34,5%, Linolensäure I 35,0, II, 46,3%, Linolensäure I 39,2% (18% α -Linolensäure), II 3,2%. Das Samenöl kommt in der Trockenfähigkeit dem Leinöl nahe (Sauerstoffzahl 15,7, mit Co-Siccativ 17,8); II hatte die Sauerstoffzahl 7. — Samenöl (14,6%), III) u. Wurzelöl (0,26%), IV) der Klette (*Lappa major*): III ist fl., goldgelb, IV grünbraun, zähfl., F. der Fettsäuren von IV 30,5—31°. Kennzahlen der Öle: n_D^{20} III = 1,4767, IV = 1,4848, SZ. III 8,9 IV 78,8—79,1; VZ. III 195,7 bis 195,9, IV 132—134,9; JZ. 147,6—148,3, IV 102,2; RhZ. III 84—85,2, IV 66,3 bis 67,0; Unverseifbares III 0,86—0,91, IV 30,5—31,8%; Gesamtfettsäuren III 94,1 bis 94,3, IV 65,2—66,3. Fettsäuren: n_D^{20} III = 1,4669, n_D^{40} IV = 1,4590; NZ. III 198,4 bis 199,2, IV 190,3—190,5; mittleres Mol.-Gew. III 282,3, IV 294,7; JZ. (KAUFMANN, sämtlich 2 Std.n.) III 153,3—154,0, IV 114,0—115,2; RhZ. III 87—88,5, IV 70,7—72,3; Hexabromidzahl III 0, IV 5,1—6,5; feste Säuren III 7,0—8,1, IV 21,4—21,6; fl. Säuren

III 90,1—90,4, IV 75,4. Zus. der Säuren: Ölsäure III 20,4, IV 31,8%, Linolsäure III 69,0, IV 47,5%, Linolensäure III 3,8 (aus RhZ.), IV 2,1%. — *Fettes Öl aus dem Holz (V) u. der Rinde (VI) der Winterlinde (Tilia cordata)*: aus den 6—9 cm dicken Ästen einer 50—60 Jahre alten Linde (getrocknet) wurden mit Pae. 2,9% Öl (V), aus der getrockneten Rinde 5,7% Öl (VI) isoliert. Aus dem äth. Extrakt von Holz u. Rinde scheidet sich beim Stehen ein Teil des *Tiliadins* aus, der Rest kann durch Fällen der äth. Lsg. mit Pae. u. Aufnehmen des Ä.-Rückstandes in Pae. ausgeschieden werden. V ist eine braune Fl., VI ist eine grüne, trübe Fl. mit festen Ausscheidungen. Öle V u. VI: $n_D^{20} V = 1,4818$, VI = 1,4816; SZ. V 2,2, VI 16,6; VZ. V 168,2—168,8, VI 164,2—164,7; JZ. V 138,8—139,7, VI 124,9—126,0; RhZ. V 92,0—92,2, VI 77,3 bis 77,8; Unverseifbares V 10,8—10,9, VI 16,6—17,9%; Fettsäuren V 80,3, VI 70,4 bis 72%, Oxysäuren V 2,1, VI 2,5—3,5%. Fettsäuren: $n_D^{20} V = 1,4702$, VI = 1,4687; NZ. V 200—202, VI 206; JZ. V 128,7—130,1, VI 130,1—132,3; RhZ. V 77,5—77,0, VI 76,8—77,2; Hexabromidzahl V 5,1, VI 7,5; feste Säuren V 14,4, VI 14,1%; fl. Säuren V 83,9, VI 85,6%. Zus. der Säuren: Ölsäure V 27,9, VI 25,4%, Linolsäure V 57,7, VI 59,9%, Linolensäure V 1,9, VI 2,8%. Reinstes *Tiliadin* schied sich aus der äth. Lsg. des Rindenöles beim Stehen ab. Durch fraktionierte Krystallisation des Roh*tiliadins* aus Essigester wurde das *Tiliadin* in prismat. Nadeln vom F. 276° erhalten. Neben *Tiliadin* befindet sich noch eine andere Substanz in der Lindenrinde, die sich bei der Fraktionierung des Roh*tiliadins* aus Essigester abtrennen läßt (Nadeln aus Essigester u. aus Aceton, sublimiert vor dem F. in Blättchen u. Nadeln, leichter l. in Essigester als *Tiliadin*, F. 239—250°). *Tiliadin* F. 276 bzw. 282° (korr.), hat die Zus. C₃₀H₅₀O. *Acetat*, F. 296—297° bzw. 303° (korr.). Zus.: C₃₂H₅₂O₂. Das *Tiliadin* ist ein ungesätt. Alkohol der Formel C₃₀H₄₉OH. Die Sommer- u. Winterlinde enthalten dasselbe *Tiliadin*. (Planta 25. 667—88. 8/9. 1936. Leipzig, Univ.) SCHÖNFELD.

M. J. Hausman, *Holzöl*. Gewinnung des Holzöles in China u. Nordamerika. (Amer. Ink Maker 14. Nr. 9. 17—19. 22. Sept. 1936.) WILBORN.

Ludvik Špírk, *Die Sojabohne als Rohstoff für die chemische Industrie*. Über die Anwendungen des Sojaöles, des Sojamehles u. der Sojaphosphatide. (Chem. Listy Vědu Průmysl 30. 116—19. 134—36. 151—53. 1936.) SCHÖNFELD.

M. Bauman und **I. Grabowski**, *Hydratation von Sonnenblumenöl*. Die früher (vgl. C. 1936. I. 4091) beschriebene Methode der Abscheidung des Trubs von Sonnenblumenöl aus beschädigter Saat versagt bei Ölen aus der frischen Saat. Für Öle aus frischer Sonnenblumensaat wird folgendes Verf. empfohlen: Das unfiltrierte Rohöl wird erst mit 0,5% ig. H₂SO₄ u. hierauf mit NaCl-Lsg. von 5° B \acute{e} verrührt. Nach Absitzen wird das Öl abgezogen u. 1 Tag bei höchstens 20° stehen gelassen. Ein solches Öl bildete nach längerem Stehen einen Satz von nur 2,5 Vol.-%. Das gut abdekantierte Öl ließ sich gut filtrieren. Aus dem Trub läßt sich nach Erwärmen auf 70—80° u. Ausstreuen von NaCl ein größerer Teil des Öles abscheiden. Das so hydratisierte Öl verbraucht 35—40% weniger NaOH bei der Raffination u. liefert einen hellen Soapstock. Das hydratisierte Öl hat weit größere Haltbarkeit beim Lagern als das Öl, welches nur filtriert worden ist. Das im Trub eingeschlossene Öl enthält Saatgut, Proteine, l. in h., unl. in k. Öl, nichtfette Fremdkörper, welche Vf. als „weißen Nd.“ bezeichnet haben, u. Phosphatide. Unter dem Einfluß der Elektrolyte quellen die Saateilchen, Proteine u. Phosphatide, werden spezif. schwerer, sinken zu Boden u. reißen die übrigen Fremdstoffe mit. Die Phosphatide gehen nahezu gänzlich in den Satz über. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 237—38. Mai 1936. Leningrad.) SCHÖNFELD.

A. Rasspopina, *Zur Frage der Gewinnung von Sonnenblumenlecithin*. Der auf Zentrifugen vom Rohöl abgeschiedene Trub wurde mit Aceton entfettet u. nacheinander mit Ä. u. A. bei 60° (zur Zers. der Verb. der Phosphate mit Kohlenhydraten u. Proteinen), dann mit Bzl. (zur Lsg. der in A. unl. Phosphate) u. 2% ig. HCl (zur Extraktion der Inositphosphorsäure u. der Phosphate) extrahiert. Aus dem Öl wurden die Phosphate durch Extraktion mit 95% ig. A. extrahiert. Die konz. Extrakte wurden mit Aceton unter Kühlung gefällt. Der flockige Nd. der Phosphate wurde mit Ä. gel.; nach Verdunsten des Ä. im Vakuum stellten sie eine gelbe wachsartige M. mit 3,34% P u. 1,1% N dar. Nahezu die Hälfte des Lecithins gelangt in den beim Lagern der Rohöle gebildeten Bodensatz. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 239—40. Mai 1936.) SCHÖNFELD.

Leo Ivanovszky, *Stoffprüfer und Forscher auf dem Wachsgebiete*. Bei Wachsen u. wachsartigen KW-stoffen, Ozokeriten, Petrolaten u. Handelsparaffinen besteht die Schwierigkeit der Bewertung. *Retentionstheorie* des Vf.: Die Gewichtsabnahme einer

Wachspaste durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsm. ist abhängig von ihrer Struktur. Der Verdunstungsverlauf erreicht ein Minimum beim Grenzfall zwischen kristallinem u. kolloidem Gefüge. Es ist so möglich, Ozokerite durch Retentionsmessungen an Pasten aus dem zu untersuchenden Ozokerit, einem bestimmten Handelsparaffin u. einem bestimmten Lösungsm. bei gleichbleibendem Gesamtwachsgeh. zu beurteilen. (Farben-Chemiker 7. 328—32. Sept. 1936. Wien.)

WILBORN.

G. Schneider und **R. Folgner**, *Candelilla- und Raphiarwachs in der Bleiche und Veredlung*. Vff. berichten über Zus. u. Konstanten von Candelilla-(I) u. Raphia-(II)-Wachs u. die mögliche Verwendung als Ersatz für Carnaubawachs. Da die Angaben über Veredlung der beiden Wachse nur gering sind, haben Vff. versucht, I u. II durch chem. Bleich- u. Raffinationsverf. sowie physikal. Methoden zu veredeln. Aus den Verss. geht hervor, daß I nur durch Oxydation mit Chromsäure befriedigend gebleicht wird, während andere chem. Mittel auf die färbenden harzartigen Bestandteile des Waxes ohne Einfluß sind. Physikal. Methoden sind ebenfalls ohne Einfluß. I-Bzn.-Lsgg. führen nach Behandlung mit Carboraffin zu brauchbaren Prodd. I-Paraffingemische werden durch Verwendung von Fullererde oder Carboraffin in der Farbe stark aufgehellt, ebenso gibt die Oxydation mit H₂O₂ gute Erfolge, während KMnO₄ weniger gut wirkt. Red. mit Hydrosulfit ohne Nachbehandlung mit Fullererde ist nicht befriedigend. Bei II u. II-Paraffingemischen führen physikal. u. reduktive Methoden nicht zum Ziel. Behandlung mit Chromsäure vernichtet das härtende Prinzip von II, Oxydation mit H₂O₂ hat nur geringen Einfluß. U.-V.-Licht erzeugt in II-Paraffingemischen einen schönen gelben Farbton. (Fette u. Seifen 43. 126—31. Aug. 1936. Brno [Brno], Inst. f. Chem. Technologie II d. Deutsch. Techn. Hochschule.) NEU.

P. A. Thiessen, **J. Stauff** und **W. Wittstadt**, *Einfache oder Doppelmoleküle in kristallisierten Seifen?* Vff. nehmen Bezug auf die Arbeit von SECK (C. 1936. II. 894) u. stellen fest, daß die Behauptung, daß bei der Herst. der kristallinen Seifenpräparate immer eine feste Unterlage vorhanden war, auf der die Orientierung erfolgen konnte, nicht richtig ist. Die von THIESSEN u. Mitarbeitern untersuchten kristallinen Seifen (von 9 C- bis 18 C-Atome) sind sämtlich frei gewachsen u. zeigten alle bei röntgenograph. Vermessung das Vorliegen von Doppelmolekülen. (Angew. Chem. 49. 640—42. 29/8. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) NEU.

Edmund Walter und **H. Bauch**, *Enthärtung des Wassers mit Fällungschemikalien*. Vff. berichten über Verss. zur Enthärtung mit Na₂CO₃ allein u. in Verb. mit Seife, NaOH, Na₃PO₄, Na₂B₄O₇ · 10 H₂O, NaF, (COOH)₂ u. deren Salzen. Von diesen Stoffen bewirkt NaOH weitgehende Enthärtung, daneben aber auch hohe Alkalität, die sich bei höherer Temp. für die Faser ungünstig bemerkbar macht. Na₃PO₄ zeigt keine genügende Enthärtung für zu Waschwzwecken verwendete Wässer, der Alkaligeh. ist gering. Na₂CO₃ ist gut brauchbar. Na₂B₄O₇ · 10 H₂O zeigt keine Enthärtung des W. Bleichsoda (Soda-Silicatgemisch) eignet sich gut zum Enthärten, vor allem wird das Absetzen von Fe- u. Mn-Verbb. auf der Wäsche verhindert. Mit NaF wurden gute Ergebnisse erhalten. Oxalsäure u. Oxalate zeigten zwar gute Enthärtung, bei längerem Stehen trat jedoch Rückslg. des gebildeten Ca-Oxalates ein. Vff. empfehlen daher seifenhaltige Bleichsoda oder NaF als brauchbare Enthärtungsmm., also solche, die bei geringer Alkalität weitgehend enthärten u. Fe u. Mn entfernen. (Seifensieder-Ztg. 68. 825—26. 845—46. 865—66. 14/10. 1936.) NEU.

A. Korennowa, *Gewichtsanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung der Fettsäuremenge in Seifen*. 5 g Seife werden im Becherglas mit techn. HCl (1:5) erhitzt bis zum Klarwerden der Fettsäuren. Filtration durch ein feuchtes Filter, Übertragen des die Fettsäuren enthaltenden Filters in dasselbe Becherglas, Verrühren mit 25 ccm Ä. Die äth. Lsg. wird in einen gewogenen Kolben gebracht, das Glas mit Ä. nachgewaschen, der Ä. verdampft, der Rückstand bei 110—115° getrocknet u. gewogen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 253—54. Mai 1936.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandlung von Fetten und Ölen in flüssigem oder gelöstem Zustand* mit Säuren oder säureabspaltenden Stoffen unter Zufügung von Salzen schwacher Säuren (Bor-, Essig-, Phosphor-, Wein-, Benzoe-, Oxalsäure) mit starken Basen, gegebenenfalls unter Zufügung fein verteilter fester Stoffe, wie Kieselgur, Bleicherde, akt. Kohle u. dgl., dad. gek., daß man während oder nach der Einw. der Säure eine solche Menge obiger Salze zufügt, das p_H der wss. Phase zwischen 1 u. 7 liegt, u. mit kleinen Mengen von Sn-Salzen (SnCl₂) oder organ. Basen (Pyridin, Chinolin, Naphthochinolin, ihren Derivv., Eiweißverbb., Gelatine, hoch-

molekularen *N-Verbb.*) bzw. mit Gemischen dieser Stoffe versetzt. — Z. B. werden 1000 kg rohes *Erdnußöl* bei gewöhnlicher Temp. mit 2 kg 40⁰/_{ig}. H₃PO₄, die 0,075 kg SnCl₂ enthält, ca. 30 Min. gerührt, auf 70° erwärmt u. mit einer wss. Lsg. von 2 kg wasserfreiem Na₂HPO₄ versetzt. Wenn alles gut verteilt ist, läßt man die Emulsion stehen. Es scheiden sich die zugefügten Stoffe u. die Verunreinigungen, wie Schleim-, Bitter-, Eiweißstoffe, ab, die man durch Zentrifugieren u. dgl. abtrennt. (Holl. P. 38 952 vom 26/8. 1933, ausg. 15/9. 1936. D. Prior. 1/9. 1932.) DONLE.

Willy Ekhard, Deutschland, *Verbesserung von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen*. Man unterwirft sie der Einw. von gärungserregenden Mikroorganismen (*Saccharomyces*, *Bacillus Delbrücki*, *Bacillus Leichmanni*, *Bacillus vulgaricus*, *Streptococcus thermophilus* usw.), die auf vergärbaren Kohlenhydraten, Bouillon, Raulinlsg. u. dgl. gezüchtet werden, u./oder von Fermenten (*Papain*, *Lab*, *Diastasen*, *Hefe*) bei p_H = 4—7 u. Temp. bis 50°. Als Aktivatoren bzw. Katalysatoren setzt man Chloride, wie NaCl, ferner Sn, Ni, ZnO, Mn-Salze, Na₂SO₃, SnCl₂ usw., als Nährsalze MnSO₄, K₂CO₃, (NH₄)₂PO₄ usw. zu. Man kann mit ultravioletem Licht bestrahlen. Besonders vorteilhaft ist es (auch in Ggw. anaerober Bakterien), gleichzeitig eine milde Oxydation (durch Einleiten von Luft, vorsichtiges Ozonisieren, Zugabe von Peroxyden, wie H₂O₂, Permanganaten) durchzuführen; durch Zugabe von akt. Kohle, Silicagel usw. erzielt man gleichzeitig Bleichung. Die Mikroben u. ihre Zers.-Prodd. werden anschließend durch Auswaschen entfernt. Das Verf. ist für die Reinigung von Rohölen u. -fetten (Soja-, Erdnuß-, Lein-, Baumwollsaat-, Mais-, Rapsöl, Fischölen, Rinder-, Schweinefett) u. für die Verbesserung ranziger Prodd. brauchbar; letztere werden wieder genießbar. Auch auf ölhaltige Rohstoffe, wie Lein-, Lupinen-, Raps-, Baumwollsaamen, ist das Verf. anwendbar; selbst aus den Preßrückständen der Ölbereitung erhält man auf diese Weise noch ein hochwertiges Öl. — Z. B. emulgiert man 1000 kg. Waltran unter Einleitung von Luft mit 100 kg einer ca. 3⁰/_{ig}. vergärbaren Zuckerlsg., die mit 5 kg Trockenhefe versetzt wurde. Dann setzt man 2 kg Na₂SO₃ u. als Katalysator 500 g SnCl₂ zu, hält die M. ca. 6 Stdn. unter Einleiten eines starken Luftstromes bei 30°. Man unterbricht die Luftzufuhr, worauf das Öl sich von der Gärlf. absetzt. Diese wird entfernt, das Öl gewaschen, neutralisiert, filtriert. Man kann die Behandlung mehrmals wiederholen. (F. P. 797 099 vom 30/10. 1935, ausg. 20/4. 1936. D. Prior. 2/11. 1934, 14/9. u. 19/10. 1935.) DONLE.

National Oil Products Co., Harrison, übert. von: André E. Briod, Newark, N. J., V. St. A., *Behandlung von ungesättigten Fettsäuren, ihren Estern und solche enthaltenden Ölen usw.* (Lein-, Baumwollsaatöl, Lebertran, Stearin, Talg usw.). Man setzt ihnen geringe Mengen partieller Äther von Polyphenolen (*Monomethoxyhydrochinon*, *1-Monoäthoxypyrogallol*, *1,3-Dimethoxypyrogallol*) zu u. verhindert dadurch, daß die Oxydation autokatalyt. Charakter annimmt. Die Zusätze verlängern nicht die sogenannte Induktionsperiode der Oxydation, verursachen aber einen gleichmäßigen Ablauf der akt. Oxydation. Die graph. Darst. des Oxydationsverlaufes (Ordinate: Gew.-Zunahme in mg/g; Abszisse: Zeit in Wochen) ergibt daher eine gerade oder annähernd gerade Linie. Zeichnungen. (A. P. 2 050 689 vom 31/12. 1931, ausg. 11/8. 1936.) DONLE.

Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld, *Herstellung von Schwefelsäureverbindungen aus polymerisierten ungesättigten Oxyfettsäuren*, dad. gek., daß man polymerisierte ungesätt. Oxyfettsäuren oder solche Fette u. Öle, die derartige Polymerisationsprodd. in wesentlichen Mengen enthalten, in Ggw. von Aldehyden oder Ketonen der aliphat. oder aromat. Reihe unter intensiver Kühlung mit einem derartigen Überschuß an H₂SO₄ behandelt, daß diese nicht nur kondensierend, sondern auch sulfonierend wirkt. Gegenüber Türkischrotölen zeichnen sich die Prodd. durch erhöhte Beständigkeit gegenüber Säure, Kalk u. Bittersalz u. durch gute Netzfähigkeit in alkal. Lsg. aus. — 100 polymerisiertes Ricinusöl u. 14 Benzaldehyd werden in 100 Trichloräthylen mit 110 H₂SO₄-Monohydrat bei ca. 0° sulfoniert u. kondensiert. Darauf neutralisiert, nachdem die überschüssige H₂SO₄ entfernt worden ist. In weiteren Beispielen wird mit Aceton, Heptylaldehyd u. Paraldehyd gearbeitet. (D. R. P. 636 259 Kl. 12 o vom 29/10. 1932, ausg. 6/10. 1936.) EBEN.

A. Schmitz, Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: P. W. Neber, Tübingen), *Herstellung türkischrotölartiger Produkte*, dad. gek., daß man 1. die durch Kondensation von 1 Mol Phthalsäureanhydrid (I) mit 1—2 Mol Ricinusöl (II) bei Temp. zwischen 140 u. 180° erhältlichen Stoffe mit gleichen Gewichtsmengen konz. H₂SO₄ bei etwa 10° sulfoniert u. in ihre Alkalisalze überführt; 2. von einem Stoff ausgeht, der erhältlich

ist, wenn in einem der genannten Kondensationsstoffe die über 1 Mol hinausgehende Menge II ganz oder teilweise durch die entsprechende Molmenge eines einwertigen Alkohols mit mehr als 3 C-Atomen wie *Butyl-*, *Amylalkohol* oder *Cyclohexanol* ersetzt worden ist. — 93 g II werden unter Rühren mit 15 g I 8 Stdn. auf 140—150° erhitzt, wobei das gebildete W. entweicht. Anschließend wird wie beschrieben, weiter verfahren. (D. R. P. 686 193 Kl. 12 o vom 12/7. 1930, ausg. 3/10. 1936.) DONAT.

The Richards Chemical Works Inc., Jersey City, N. J., übert. von: Philip Kaplan, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Sulfonierung von Öl*. Während der Sulfonierung von aliph. Fettstoffen, wie Fettsäuren oder ihren Estern, z. B. *Oliven-* oder *Ricinusöl*, leitet man in das Sulfonierungsgemisch einen gasförmigen KW-stoff mit nicht mehr als 5 C-Atomen, vorzugsweise der Äthylen- oder Acetylenreihe, z. B. C₂H₂, in Ggw. eines Stoffes, der wie Halogen oder gasförmige Halogenverbb. eine Verb. zwischen dem Ausgangsstoff u. diesem KW-stoff herbeiführt. Z. B. leitet man etwa äquimolekulare Mengen C₂H₂ u. Cl₂ in das Gemisch bei Temp. nicht über 50° so lange, bis eine Gewichtszunahme von etwa 10% erreicht ist. (A. P. 2 052 570 vom 27/1. 1933, ausg. 1/9. 1936.) DONAT.

* Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, Hein Israel Waterman, Delft, Cornelius van Vlodrop, Rotterdam, und Adrianus van Dijk, 's-Gravenhage, Holland, *Behandlung vitaminhaltiger Öle*. Man unterwirft die Öle (Lebertran) in beliebiger Reihenfolge einer milden Hydrierung u. einer Hochvakuumdest. (10⁻² bis 10⁻⁶ mm Hg), bei welcher Dest.- u. Kondensationsoberfläche etwa gleich groß u. in geringem Abstand voneinander angebracht sind („short-path high-vacuum distillation“). — Z. B. wird Dorschlebertran bei 60—70° u. 120 at in Ggw. von 2—3% Ni hydriert, dann bei 180° u. 10⁻³ mm Hg dest. Geschmack- u. geruchloses Prod., ausgezeichnet geeignet als Zusatz zu Nahrungsmitteln. (E. P. 452 442 vom 21/2. 1935, ausg. 17/9. 1936.) DONLE.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von Le Guay Beynon, Glendale, Cal., V. St. A., *Abtrennung von Wachsen aus Ölen und Zerlegung der Wachsmasse in hartes und weiches Wachs*. In Erdölraffinate, die auf Schmieröle verarbeitet werden sollen, wird ein unter Druck verflüssigtes, für gewöhnlich gasförmiges Lösungsm. (*Methan*, *Äthan*, *Butan*, *Isobutan*, besonders *Propan*) eingeleitet; beim Nachlassen des Druckes findet Abkühlung u. Ausfällung einer aus hartem u. weichem Wachs bestehenden Mischung statt. Die M. wird (durch Filtrieren, Zentrifugieren, Absitzenlassen) vom Öl abgetrennt u. erneut mit dem Lösungsm., in dem nur der weiche Anteil des Waxes sich l., behandelt. Das harte, ungel. Wachs wird abgetrennt, aus der Lsg. des weichen Waxes durch Nachlassen des Druckes ein Teil des Lösungsm. verdampft. Beim Abkühlen der Lsg. fällt das Wachs aus. Man kann die Extraktion des weichen Waxes auch mit anderen für gewöhnlich nicht gasförmigen, selektiven Lösungsm., wie *Naphtha*, *Bzl.*, *Mischungen von Bzl. u. Aceton*, *Di-*, *Trichloräthylen*, CH₂Cl₂, durchführen. — Zeichnung. (A. P. 2 045 567 vom 27/2. 1934, ausg. 30/6. 1936.) DONLE.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: Samuel D. Gehman, Akron, O., V. St. A., *Wachsartige Masse*, bestehend aus Wachs oder wachsartigen Stoffen (Wachs, Paraffin, Stearinsäure, chlorierte Naphthaline u. Biphenyle) u. Umsetzungsprodd. von *Kautschuk* mit Halogeniden amphoterer Metalle, wie SnCl₄, FeCl₃, H₂SnCl₆·6 H₂O in beliebigen Mengenverhältnissen. Verwendung für Isolierungen, thermoplast. Massen, Verpackungsmaterial. (A. P. 2 050 209 vom 17/7. 1934, ausg. 4/8. 1936.) PANKOW.

Hubert Deguide, Belgien, *Herstellung von Wachs- und Bohnermassen*. 40 kg Leinöl u. 20 kg Talg werden mit 40 kg Ba(OH)₂ [bzw. Ca(OH)₂ oder Mg(OH)₂] in 40 kg W. bei 120° im Autoklaven verseift, die 90 kg gewonnener Ba-Seife mit 46 kg Paraffin (F. 50—52°) u. 28 kg Carnaubawachs auf 100° erhitzt u. in Formen gegossen. 46 kg dieser M. werden mit 82 kg Terpentinöl (I) bzw. 55 kg I u. 27 kg CCl₄, CHCl₃ u. einem Farbstoff bei 100° homogenisiert. (F. P. 798 198 vom 12/2. 1935, ausg. 11/5. 1936.) SALZMANN.

A. A. J. G. Wautie, Lüttich, Belgien, *Seifenbereitung*. Vor oder während der Verseifung wird den Fetten ein Mineralstoff von natürlicher Zus. u. geeigneter Farbe zugesetzt. (Belg. P. 412 146 vom 6/11. 1935, ausg. 14/4. 1936.) DONLE.

P. Verbeecq, Berchem-Antwerpen, Belgien, *Harte Seife*. Man fügt eine kleine Menge eines aus verseiftem Cocosnuß- u. Palmkernöl bestehenden Gemisches zu einer Lsg. von Ultramarinblau in NaOH u. gibt die so erhaltene blaue Seife zu weißer Seife. (Belg. P. 411 861 vom 21/10. 1935, ausg. 3/3. 1936.) DONLE.

Nikolaus Frank, Budapest, *Kinder- und Heilseife* enthält als schuernden Zusatz bis zu 20% an feinem oder grobem Grieß aus entkernten Maiskolben, der mit der Seifengrundmasse verknetet wird; daneben können Hautpflege- oder Heilmittel, wie S, Resorcin, Teer u. dgl. vorhanden sein. (Ung. P. 114 990 vom 7/2. 1936, ausg. 1/10. 1936.) MAAS.

Röhm & Haas Co., übert. von: **Herman A. Bruson**, Philadelphia, Pa., V. St. A. *Herstellung von Phenolaminaldehydkondensationsprodukten*. 1 Mol. Phenol (I) wird mit 1 Mol. CH₂O (II) u. 1 Mol. eines sekundären Amins kondensiert. Dann wird mit einer seifenbildenden Säure umgesetzt. Z. B. gibt man zu 94 g I u. 125 g 36%ig. Dimethylamin (III) tropfenweise 100 g 30%ig. II, wobei die Temp. auf 30° gehalten wird, läßt 24 Stdn. stehen, trennt die ölige Schicht ab, wäscht u. dest. sie im Vakuum. Man erhält ein farbloses Öl (Kp.₃ 97°). Von diesem erhitzt man 15 g mit 28 g Ölsäure (IV). Es entsteht ein in W. l. Öl mit seifenähnlichen Eigg. Statt I können *o*-Kresol, 1,3,5-Xylenol, β -Naphthol oder 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan, statt III können Diäthanolamin oder Triäthylentetramin, statt IV können Sulfonsäuren bzw. Schwefelsäureester von Lauryl-, Cetyl- oder Octadecylalkohol verwendet werden. (A. P. 2 036 916 vom 28/5. 1934, ausg. 7/4. 1936.) NOUVEL.

Konvent der unbeschuheten Karmeliten, Wien, *Waschmittel*, bestehend aus 600 g Kaliseife, 350 g Marmorsand, 15 g Glycerin, 5 g Terpentinöl, 5 g Vaseline u. 15 g Citronellöl. (Oe. P. 147 024 vom 5/12. 1935, ausg. 25/9. 1936.) MÖLLERING.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Otto Diepenbruck**, Hamburg, Deutschland, *Waschmittel*, bestehend aus mineralölsulfonsaurem Alkali u. raffiniertem Mineralöl in einer Menge von 5—25% des ersteren. (Can. P. 354 565 vom 11/1. 1934, ausg. 3/12. 1935.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Waschen von Textilmaterial*. Um beim Waschen mit härtebeständigen Waschmitteln, namentlich bei sodaalkal. Wäsche, die schädlichen Einflüsse der Härtebildner des W. hintanzuhalten, werden der Waschflotte wasserlösliche Salze der Pyrophosphorsäure zugesetzt. Hierdurch werden auftretende Metallsalznnd. in derartige Verteilung gebracht, daß sie sich nicht fest auf dem Textilgut ablagern u. leicht wieder abspülbar sind. Z. B. verwendet man zum Waschen eine Flotte aus W. mit 20° deutscher Härte u. 5 g Ölsäuremethyllaurid-Na, 3 g Soda, sowie 0,5 g Na-Pyrophosphat pro Liter. Zum Waschen von Weißwäsche eignet sich weiterhin eine Mischung aus 50 Teilen K-Salz der Octadecylschwefelsäure, 20 Na₂CO₃ u. 15 K-Pyrophosphat. (E. P. 452 649 vom 23/11. 1934, ausg. 24/9. 1936.) R. HERBST.

Maria Ragno, L'industria dei saponi ed affini in Italia e all' Estero. Roma: Federaz. naz. fasc. degli industriali dei prodotti chimici 1936. (78 S.) 8°.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Bernhard Teufer, *Das Osmosebleichverfahren*. Das Osmosebleichverf., bei dem das Bleichgut in einem Bottich mit gelochtem Doppelboden mit der Bleichflotte überrieselt wird. Großer Wert ist auf gutes Vorkochen u. gleichmäßige Feuchtigkeit der Ware zu legen. Nicht zu fest gewickelte Kreuzspulen sind nach dem Verf. gleichfalls bleichbar. Vorteile der Osmosebleiche sind sparsamer W.- u. Chemikalienverbrauch, Schonung der Ware u. schnelles Arbeiten. (Kleptzigs Text.-Z. 39. 598—99. 14/10. 1936.) FRIEDEMANN.

Amritlal M. Patel, *Die Peroxybleiche*. Ausführliche Schilderung der H₂O₂-Bleiche von rohen, gefärbten u. bedruckten Baumwollwaren unter besonderer Berücksichtigung ind. Verhältnisse. (Indian Text. J. 46. 414—20. 15/9. 1936.) FRIEDEMANN.

Willy Seck, *Über Dispersität und textilttechnisches Verhalten von Stärkelösungen*. (Fortsetzung u. Schluß zu C. 1936. I. 4639.) Bilder der Oberfläche verschiedener Appreturfilms. (Melliands Textilber. 17. 506—07. Juni 1936.) SÜVERN.

—, *Die Berechtigung der Appretur*. Die Appretur, die bei fast allen Faserarten angewandt wird, soll Gewicht, Aussehen, Griff u. Eignung für bestimmte Zwecke verbessern. Die Appreturflotten enthalten daher: Verdickungsmittel (Stärken, Gummi, Leim usw.), Weichmacher (Türkischrotöl, Talg, Wachs), hygroskop. Mittel (CaCl₂, Glycerin), Beschwerungsmittel (Gips, Kreide, Kaolin usw.), Antiseptica (Borsäure, Phenol, Formaldehyd, Al.-u. Cu-Salze) u. Färbemittel (Ultramarin, Anilin- u. Berlinerblau). (Appretur-Ztg. 28. 183—85. 30/9. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Die Appretur der echten Fouléstoffe*. Techn. Ratschläge für die gesamte Veredelung. (Z. ges. Textilind. 89. 572—73. 30/9. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Waschbeständige Weißwarenappreturen mit leinenähnlichen Glanzeffekten*. Um Stoffen leinenartigen Glanz bei geringer Beschwerung zu verleihen, klotzt man sie mit einer alkal. Lsg. von *Methylcellulose* u. fällt dann die Celluloseverb. mit Säure aus. Geeignete Prodd. sind *Tylose 4 SW* (fest) u. *Tylose 4 SM* (in Pastenform). Man löst z. B. 1 Teil *Tylose 4 SW* in 9 Teilen NaOH von 12° Bé u. verd. auf 20—40 g Tylose/Liter. Zur Ausfällung verwendet man ein Bad mit 50 cem H₂SO₄ u. 50 g Duisburger Na-Sulfat/Liter. Appretiert man gefärbte Ware, so müssen die Farbstoffe genügend alkali- u. säureecht sein. (Appretur-Ztg. 28. Fachh. 3. 157—59. 15/9. 1936.) FRIEDEMANN.

Otto Mecheels, *Über die Mercerisation von Baumwolle-Zellwolle-mischgespinnsten*. Fortsetzung u. Schluß zu C. 1936. II. 3224. Für das Mercerisieren mit NaOH- u. mit KOH-Lsg. werden allgemein gültige Regeln aufgestellt. KOH-Lsg. greift nicht so stark in das Gefüge der Baumwolle ein wie NaOH-Lsg., die Glanzwerte von Baumwollen, die mit NaOH u. mit KOH mercerisiert sind, weichen nicht beträchtlich voneinander ab, der Porenschluß ist bei KOH weniger vollkommen als bei NaOH. (Melliands Textilber. 17. 804—06. Okt. 1936. M.-Gladbach.) SÜVERN.

Robert N. Wenzel, *Widerstand fester Oberflächen gegen Benetzung durch Wasser*. Allgemeines über die Imprägnierung von Geweben, die wasserfest, aber luftdurchlässig sein sollen. Theorie der Benetzung fester Oberflächen. Neben dem verschiedenen Wert der Oberflächenspannungen spielt die Art der Oberfläche eine entscheidende Rolle: rauhe Oberflächen sind größer als glatte u. wirken daher je nach Beschaffenheit stärker wasseranziehend oder abstoßend. Vf. hat für eine Reihe von Fetten, Wachsen, Gummiarten, chem. Prodd. u. Lösungsm. den Berührungswinkel gemessen, wobei er sich der Methode nach HUNTINGTON (Trans. Faraday Soc. 1906. 345) mit einem App. mit neigbarer Platte bediente. Die Methode bewährte sich besonders zur Prüfung wasserabstoßender Imprägnierungen auf Geweben, da sie nicht von der mechan. Festigkeit u. Gleichmäßigkeit des Gewebes beeinflußt wird, wie dies bei der Prüfung der W.-Durchlässigkeit unter Druck der Fall ist. (Ind. Engng. Chem. 28. 988—94. Aug. 1936.) FRIEDEMANN.

F. Courtney Harwood, *Die Frage der Schrumpfung*. Allgemeine Besprechung des *Schrumpfungproblems*, vornehmlich vom Standpunkt des prakt. Wäschers. Geschichtliche Übersicht. Die *Wolle*, ihr Feinbau, ihr Verh. beim Benetzen u. ihre Neigung zum Einlaufen. *Chlorung* als das beste Mittel zur Verhinderung des Schrumpfens, das Wolle durch Verfilzen erleidet. *Leinen* u. *Baumwolle* u. ihr Verh. gegen W. Verff., die mit „Vorschrumpfung“ arbeiten, wie das engl. „*Rigmel-Verf.*“ (BRADFORD DYERS ASSOCIATION) u. das „*Sanforising*“ (U. S. A.). *Kunstseide* wird neuerdings ähnlich wie Baumwolle behandelt. Einzelheiten im Original. (J. Text. Inst. 27. Nr. 9. Proc. 333—44. Sept. 1936.) FRIEDEMANN.

Ernest Goulding, *Textilfasern pflanzlichen Ursprungs*. Übersicht über die Arbeiten, die im IMPERIAL INSTITUTE seit 1902 über im Brit. Weltreich erzeugbare Faserpflanzen ausgeführt wurden. *Flachs* aus Kenya (Afrika) u. aus Cypren. Verss. zum Ersatz des echten *Hanfs* von *Cannabis sativa* durch ind. *Sunn-Hanf* (*Crotalaria juncea*). Studien über *Jute*. Anbauverss. mit *Manilahanf* (*Musa textilis*). Verss. mit *Sisalahanf*, namentlich solchem aus Kenya u. Tanganyika, u. mit *Neu-Seelandhanf* von *Phormium tenax*. (Text. Recorder 54. Nr. 639. 26—30. 15/6. 1936.) FRIEDEMANN.

W. H. Gibson, *Die Loslösung der Flachsfasern vom Pflanzenstengel*. Übersicht über die bakteriolog. Röste u. die Aussichten der chem. Röste. Kurze Erwähnung der *Kottonisierung von Flachs* u. der Verwendung der Leinenfaser in der Papierindustrie. (J. Text. Inst. 27. Proc. 298—304. Juli 1936.) FRIEDEMANN.

Lejuteux, *Die chemisch-technischen Arbeitsgänge bei der Jute*. Die Bleiche besteht aus Abkochung mit Na₂CO₃, Bleiche mit Hypochlorit u. Nachbehandlung mit Bisulfit, für Hochweiß mit einer zusätzlichen H₂O₂-Bleiche. Das Färben geschieht mit direkten, bas., sauren u. Pflanzenfarbstoffen; Küpenfarbstoffe sind wegen der alkal. Rk. des Bades nicht ratsam. Saure u. bas. Farbstoffe färbt man mit Eg. u. Alaun, die substantiven wie bei Baumwolle. Die Schlichte erfolgt in üblicher Weise mit Mehl, Kartoffelstärke, Dextrin, Kolophoniumsife u. eventuell Erschwerungsmitteln, wie Talkum, Kaolin u. MgSO₄. Die Gewebeappretur geschieht mit Stärke, Dextrin, Gelatine, Seife, Japanwachs, Sulforicinat u. ZnSO₄. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 14. 565—67. Aug. 1936.) FRIEDEMANN.

Sreekandath Raman Kutty Menon, *Die Chemie der Cocosfaser*. I. *Allgemeine Untersuchung nach bekannten Methoden*. Die Cocosfaser wurde in üblicher Weise durch Röste der Cocosnußschale rein hergestellt. Extraktion mit gleichen Teilen A. u. Bzl. gab nur 1,5% eines leichtschmelzenden Wachses. Zur Analyse wurden die Muster nicht getrocknet, sondern die Feuchtigkeit gesondert bestimmt. Cellulose wurde nach dem früher beschriebenen Verf. isoliert (MENON, C. 1935. II. 871), Lignin nach der Methode mit 72%ig. H_2SO_4 , Furfurol nach DORÉE (1933) u. Uronsäureanhydrid nach NANJI, PATON u. LING (1925). Die Faser ist nitrierbar, mit KOH u. W. auf 200—250° erhitzt, gibt sie viel Protocatechusäure. Extraktion mit 1% NaOH in 50%ig. A. u. dann mit 4%ig. NaOH ergab fast keine Hemicellulose. Pektin wird von h. Ammonoxalatlg. extrahiert nach vorheriger Extraktion mit 4%ig. NaOH; reife Fasern geben fast kein Pektin, frische junge Fasern viel mehr. Die n. Faser hat meist 10% Feuchtigkeit u. (trocken) 53% Cellulose, 40,77% Lignin, 3,72% Uronsäureanhydrid, eine Methoxyzahl von 5,65 u. eine Furfurolzahl von 14,18. Die hohe Zahl für Lignin ist unwahrscheinlich u. kann nach Vf. auf einer festen Verb. zwischen Lignin u. Hemicellulose beruhen. Die Analyse junger Nüsse zeigt, daß nicht Pektin u. Pentosane Stammsubstanzen des Lignins sein können, sondern phenol- u. tanninartige Prodd. (J. Text. Inst. 27. Nr. 9. Trans. 229—36. Sept. 1936.) FRIEDEMANN.

J. B. Speakman und C. A. Cooper, *Die Adsorption von Wasser durch Wolle*. Teil I. *Adsorptionshysteresis*. (Vgl. auch SPEAKMAN, C. 1930. II. 2077 u. GOODINGS, C. 1935. II. 1281.) Um schmiegsame, gut verspinnbare Wollfasern zu erhalten, sind die Feuchtigkeitsverhältnisse bei der Lagerung einerseits, beim Verziehen u. Spinnen andererseits so zu regeln, daß sich die Faser beim Verspinnen im Stadium der Desorption befindet. Vf. konnte feststellen, daß zu diesem Zwecke die relative Luftfeuchtigkeit im Lager rund 18% höher sein muß als im Spinnstuhl. Die Hysteresis fand Vf. kleiner als früher beobachtet (siehe oben), vermutlich, weil bei Raumtemp. statt bei 25° getrocknet wurde. (J. Text. Inst. 27. Trans. 183—85. Juli 1936.) FRIEDE.

J. B. Speakman und E. Stott, *Der Einfluß der Trockenbedingungen auf die Affinität von Wolle zu Wasser*. Teil II. (Vgl. vorst. Ref.) Wird nicht mit Feuchtigkeit gesätt. Wolle getrocknet, so ist die W.-Wiederaufnahme um so geringer, je höher die Trockentemp. war u. zwar bei teilweiser, wie auch bei völliger Trocknung. Für Feuchtigkeitsgesätt. Wolle gilt die Regel nicht, auch nicht für niedrig getrocknete u. dann erhitzte Wolle. Durch W.-Sättigung über Dampf kann der scharfgetrockneten Wolle die volle W.-Aufnahme wiedergegeben werden, während die verminderte W.-Aufnahme von Wolle, die über W. auf 93° erhitzt war, irreversibel ist. Vielleicht ist dies letztere Verh. auf eine Veränderung der Wolle an der Disulfidbindung zurückzuführen. (J. Text. Inst. 27. Trans. 186—90. Juli 1936.) FRIEDEMANN.

J. B. Speakman und C. A. Cooper, *Der Einfluß der Temperatur auf die Affinität von Wolle zu Wasser*. Teil III. (Vgl. vorst. Ref.) Ältere Arbeiten über die W.-Adsorption von Wolle bei höheren Temp. sind vielfach mit Unvollkommenheiten belastet, während GOODINGS (C. 1935. II. 1281) nur bei 10° u. bei 30° gemessen hat. Gerade zwischen 40 u. 50° aber erreicht die Walkschumpfung ein Maximum, die Quellung der Wollfasern u. die Hysteresis zwischen Dehnung u. Zusammenziehung in W. ein Minimum. Die Widerstandsfähigkeit der Wollfaser gegen Quellung hängt mit den Cystinbindungen zwischen den Peptidketten zusammen; die Disulfidbindung gestreckter Fasern wird durch h. W. hydrolysiert (SPEAKMAN, C. 1934. I. 1581); ähnliches Verh. ungestreckter Fasern konnten Vf. neu nachweisen. Der genannte Angriff auf die Disulfidbindung hinderte die Festlegung von Isothermen über 55°; W. höherer Temp. hydrolysiert die Wolle unter Entstehung flüchtiger, S-haltiger Zers.-Prodd. Bei niedrigen Partialdrucken des W.-Dampfes zeigt sich, daß die Menge des von der Wolle adsorbierten W. eine lineare Funktion der Temp. ist. Bei einem Partialdruck von 0,975 zeigt die Isobare ein Minimum bei 43°, ein Beweis, daß die Quellung der Wolle in W. ein Minimum nahe 40° zeigt. (J. Text. Inst. 27. Trans. 191—96. Juli 1936.) FRIEDE.

R. Cuthill, *Die sorptiven Eigenschaften der Seidenfaser*. (J. Text. Inst. 27. Proc. 275—80. Juli 1936. — C. 1936. II. 2825.) SÜVERN.

S. Ponsot, *Einige Versuche über das Erschweren mit Zink*. Durch Behandeln mit SnCl_2 , Fixieren mit Na_2HPO_4 , Nachbehandeln mit Zn-Acetat u. Fixieren mit Na_2HPO_4 oder Na-Silicat lassen sich Erschwerungen von 200—240% erzielen. (Rev. univ. Soie Text. artific. 11. 523—25. Sept. 1936.) SÜVERN.

Hj. Saechting und H. Zoehrer, *Untersuchungen über die Feinstruktur des Holzes*. II. Teil. *Die Dampfdruckerniedrigung verschiedener Flüssigkeiten bei ihrer Aufnahme*

durch Holz und Lignin. (I. vgl. C. 1935. I. 2680; vgl. auch C. 1936. I. 1145.) Die Dampfdruckerniedrigung von Bzl., Ä., Aceton, Pyridin, Methanol bei ihrer Aufnahme in getrocknetes natives Holz, elektrodialysiertes Holz, organ. extrahiertes Holz u. Lignin wird in der Weise bestimmt, daß die Gewichtszunahme bis zur Gleichgewichtseinstellung im Dampf der zu untersuchenden Fl. bestimmt wird. Der Sättigungsdampfdruck wird durch Verwendung von Silicagel verschiedener Porenweite in definierter Weise herabgesetzt (vgl. KUBELKA, C. 1931. II. 1394. 1932. I. 2148). Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Isothermen sind für Holz u. Lignin zwar gleichartig, unterscheiden sich aber bei den verschiedenen Fl. Es ist anzunehmen, daß die Einlagerung von Bzl., Ä. u. Aceton in überwiegendem Maße dem Lignin, die von W. u. Methanol mehr der Cellulose zuzuschreiben ist. Elektrodialyse u. organ. Extraktion haben geringen Einfluß. (Kolloid-Z. 72. 336—45. Sept. 1935. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

HUTH.

Katherine Frieda Bamford und **Edward Douglas van Rest**, *Die Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und mechanischer Härte in der englischen Esche (Fraxinus Excelsior Linn.)*. Unterss. zeigen, daß im Eschenholz der Geh. an Cellulose (CROSS- u. BEVAN-Cellulose) von der Peripherie nach innen zum Mark hin ansteigt. Der Geh. an Lignin nimmt in der gleichen Richtung ab, während der Geh. von Furfurol liefernden Substanzen gleich bleibt. Die Cellulose des Hartholzes enthält weniger Furfurol liefernde Substanz u. mehr Hexosane als die des Marks. Für die Härte des Holzes ist in erster Linie der Cellulosegeh. maßgebend. D., Cellulosegeh. u. Härte nehmen von der Peripherie nach dem Mark hin zu. (Biochemical J. 30. 1849—54. 1936.)

BREDERECK.

W. P. K. Findlay, *Der Einfluß gewisser Kalkverbindungen auf den Verlauf der Holzzersetzung durch Pilze*. Durch Behandeln mit CaO-W. ließ sich das Wachstum von *Hausschwamm*, *Merulius lacrimans*, auf Fichtensplintholz weitgehend unterdrücken. Die Ursache dieser Wrkg. wird auf die alkal. Rk. des gekalkten Holzes zurückgeführt. Das Wachstum anderer Pilze auf Fichten- u. Buchenholz wurde durch CaO-Behandlung kaum beeinflußt. Eichenkernholz wird durch Kalkung anfällig gegen Pilze, welche sonst nur Splintholz anfallen. Vf. führt dies zurück auf Bldg. von CaO-Tanninverb., welche ohne schädigende Wrkg. auf die Pilze sind. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 103—05. 17/4. 1936. Princes Risborough.)

GRIMME.

Hanns Pfanner, *Holzimprägnierung*. Die wichtigsten zur Imprägnierung von Holz als Schutz gegen Witterungs- u. Feuchtigkeitseinflüsse empfohlenen Mittel werden aufgezählt u. ihre Widerstandsfähigkeit gegen W.-Aufnahme in einer Tabelle angegeben. Es handelt sich vor allem darum, Ersatzstoffe für Leinölfirnis ausfindig zu machen, welche (bei tragbaren Preisen) das Holz nicht brennbarer machen. (Holztechn. 16. 291—92. 20/9. 1936.)

GRIMME.

Georgia Leffingwell, *Die Anwendung von Glycerin in der Papiermacherei*. Glycerin als Hilfsmittel, um Papier weich u. hygroskop. zu machen, als Hilfsmittel bei der Isolierung von Cellulose aus verholzten Stoffen (H. A. BROMLEY) u. für einen Farbnachweis von Baumwolle (BROMLEY). Nachweis u. Best. von Glycerin in Papier. (Paper Ind. 18. 463—64. Sept. 1936.)

FRIEDEMANN.

H. Mallison, *Dachpappe und Zinkblech*. Verschiedene Anzeichen lassen Rückschlüsse darauf zu, daß Korrosionen von Zinkblech weder durch Dachpappe noch durch Klebemasse hervorgerufen werden. Vf. glaubt annehmen zu können, daß dies vielmehr durch stehendes Regen- oder Kondenswasser oder durch saure atmosphär. Wässer, wie sie unter Einw. von nitrosen oder schwefligen Gasen sich bilden, geschieht. (Vedag-Buch 8. 111—18. 1935. Berlin.)

CONSOLATI.

F. Peters, *Fäulniserscheinungen an Dachpappen*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß mit Kellerschwamm (*Coniophora cerebella*) infizierte Rohpappen u. mit Asphaltbitumen imprägnierte Pappen starken Angriffen des Pilzes ausgesetzt sind, während mit Steinkohlenweichpech imprägnierte Pappen intakt bleiben. Überall da, wo beim Bau die Pappen auf nicht genügend getrocknetes Holz zu liegen kommen, besteht bei asphaltbituminierten Pappen die Gefahr des Faulens. (Vedag-Buch 8. 119—24. 1935. Berlin, Lab. der Rütgerswerke.)

CONSOLATI.

H. Walther, *Fäulniserscheinungen an Dachpappen*. Asphaltbitumenpappen zeigen bei feuchter Lagerung kontinuierliche Zerstörungen, was bei Teerpappen nicht der Fall ist. (Vedag-Buch 8. 125—30. 1935. Schkeuditz, Lab. der „Vedag“.)

CONSOLATI.

W. Weißwange, *Prüfung von Dachpappen auf Verhalten gegenüber Witterungseinflüssen*. Verschiedene Dachpappen wurden den gleichen Witterungseinflüssen aus-

gesetzt u. nach ca. 1½ Jahren äußere u. analyt. Unterschiede festgestellt. (Vedag-Buch 8. 148—59. 1935. Berlin-Dahlem.) CONSOLATI.

—, *Die Teerdachpappe Teerit und ihre Bewahrung.* Verschiedene, den Witterungseinflüssen ausgesetzte Dachpappen wurden nach 3 Jahren Liegezeit auf ihre äußeren u. analyt. Eigg. geprüft. Die Teeritdachpappe zeigte die günstigsten Ergebnisse. (Vgl. hierzu WEISSWANGE, vorst. Ref.) (Vedag-Buch 9. 90—93. 1936.) CONSOLATI.

H. Zimmermann, *Einfluß verschiedener Abstreumaterialien auf die Wärmeschutzwirkung von Teerdachpappen.* Eingehende Verss. haben gezeigt, daß Schutzwrkg. gegen Licht- u. Wärmestrahlen sowie Lebensdauer des Streumaterials gemeinsam Kriterium für eine gute Dachpappe abgeben. (Vedag-Buch 9. 102—08. 1936. Schkeuditz.) CONSOLATI.

E. Deiß, *Über Beschädigungen an Zinkrinnen und Vorstoßblechen von Bitumenpappdächern.* Aus verschiedenen Fällen von Zinkblecherstörungen an Dächern, die mit Bitumendachpappe gedeckt waren, kann geschlossen werden, daß die unter Einfluß von Licht, Feuchtigkeit u. Luftsauerstoff sich bildenden sauren Wässer der langsamen Zers. des Asphaltbitumens Ursache für die Zerfressungen sind. (Vedag-Buch 9. 123—35. 1936. Berlin-Dahlem, Staatl. Mat. Prüf.-Amt.) CONSOLATI.

H. Walther, *Bitumen und Zink.* (Vedag-Buch 9. 136—43. 1936. — C. 1936. II. 2064.) CONSOLATI.

Bror Holmberg, *Der chemische Verlauf des Sulfitzellstoffprozesses.* Vf. diskutiert auf Grund eigener u. fremder Arbeiten die Konst. des Lignins, wobei seine frühere Anschauung (vgl. C. 1935. II. 1282) unterstützt wird durch Verss. von HEDÉN (Dissertation), welche zeigen, daß Sulfonsäuren aus α -Phenyläthylalkohol oder Benzhydrol durch Erhitzung mit SO₂-haltigen Na-bisulfitlsgg. bei Erhitzung auf 130° erhalten werden. (Svensk Pappers-Tidn. 39. Sond.-Nr. 113—18. 8/9. 1936.) E. MAYER.

van der Werth, *Die allgemeinen Verfahren zur Aufarbeitung von Zellstoffablaugen nach der deutschen Patentliteratur.* Patentübersicht. (Zellstoff u. Papier 16. 456—59. Okt. 1936.) FRIEDEMANN.

Hilding Bergström, K. N. Cederqvist und K. G. Trobeck, *Druckerhitzung von Schwarzlauge der Sulfitzellstoffkochung.* Beabsichtigt war, die H₂S-Menge festzustellen, die sich bei der Erhitzung auf verschiedene Temp. bildet. Die Verss. ergaben aber nur sehr geringe H₂S-Mengen. Die gebildeten Gase bestanden hauptsächlich aus Mercaptanen, CO₂ u. CH₄. Im Original Angaben über die Art der Durchführung der Verss. u. über die angewandten Analysemethoden (Tabellen u. Abbildungen). (Svensk Pappers-Tidn. 39. 316—19. 15/9. 1936. Stockholm, Verkohlungslab.) E. MAYER.

D. Krüger, *Über das Warmhaltungsvermögen von Textilmaterialien.* Bei dem *Warmerhaltungsvermögen von Textilwaren* spielen Gewebart u. -dicke, Luftschicht zwischen den Fasern einerseits, zwischen Körper u. Kleidungsstück andererseits eine Rolle (vgl. hierzu u. a. MARSH, C. 1930. II. 2977, SPEAKMAN u. CHAMBERLAIN, C. 1930. I. 2986 u. BLACK u. MATTHEW, C. 1934. II. 3697). Vf. hat folgende Fasern untersucht: Wolle, Viscoseseide, glänzend u. matt, Vistra, Wollstra, Aceta, glänzend u. matt, u. Acelan. Gearbeitet wurde mit dem *Hillschen Katathermometer* nach BLACK u. MATTHEW (s. o.). Wolle erwies sich als am günstigsten; Vistra war der Viscoseseide überlegen, Wollstra war natürlich noch besser. Acelan ist besser als Vistra u. erreicht etwa Wollstra. Mattierung mit TiO₂ verschlechtert das Warmhaltungsvermögen etwas, für Viscoseseide lagen die Unterschiede zwischen glänzender u. mattierter Ware innerhalb der Vers.-Fehler. (Kleptzigs Text.-Z. 39. 593—95. 14/10. 1936.) FRIEDEMANN.

F. P. W. Wilsome, *Synthetische Fasern gegen natürliche Fasern.* Unter Hinweis auf die großen Fortschritte auf dem Gebiete der Kunstseiden u. die geringen auf dem der natürlichen Fasern hält Vf. die Zurückdrängung der Naturfasern durch die Kunstfasern für wahrscheinlich. (Amer. Dyestuff Reporter 25. 421—22. 10/8. 1936.) FRIEDE-

Ilario Fazzioli, *Enteisenung von Kupfersalzlösungen mit einem Gehalt an organischen Substanzen.* Es werden die Rkk. bei dem Verf. der SETA BEMBERG S. A. (C. 1934. I. 316) untersucht. Vf. nimmt folgenden Mechanismus an:

1. $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{CuSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 5\text{O}$
2. $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 + \text{CuSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{MnO}_3 + 3\text{O}$
3. $\text{H}_2\text{O} + 2\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
4. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
5. $9\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{KMnO}_4 + 11\text{MnSO}_4 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 9\text{CuSO}_4 + 5\text{Mn}(\text{HMnO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Mn}(\text{HMnO}_3)_2 = 3\text{MnSO}_4 + 2\text{Fe}(\text{HMnO}_3)_2$

Im Laboratorium gelingt es, diese Rkk. in einem Arbeitsgang durchzuführen u. ein Fe- u. Mn-freies Filtrat zu erhalten, während im techn. Betrieb zweckmäßig zuerst ca. 75% des KMnO_4 zur 60–70° h. Lsg. zugegeben werden, der Rest erst nach Umrühren (einige Min.) u. Filtrieren. Die Fällung erfolgt beim techn. Verf. in Holzbottichen, die Filtration in Holzpressen mit Baumwollfilter. Für 100 kg Cu werden 3 kg KMnO_4 verbraucht bei einem Cu-Verlust unter 1%. — Bisher nur im Laboratorium wurde die Enteisung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsgg. nach dem gleichen Verf. durchgeführt, die jedoch techn. brauchbar u. vorteilhaft zu sein scheint. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 449–50. Sept. 1936. Gozzano, Forsch. Lab. Bemberg S. A.) R. K. MÜLLER.

H. Klotzer, *Die Entschwefelung in der Viscosospinnerei*. Übersicht über die Verf. zur Entschwefelung der rohen Viscoseseide mit anorgan. u. organ. Prodd. Technik u. Chemismus der Entschwefelung. (Ind. textile 53. 444–45. Sept. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Die Herstellung und Verwendung der „Bemberg“-Kunstseide*. Allgemeines über Kunstseide. Schilderung des gesamten Fertigungsganges der *Kupferkunstseide*. (Papierfabrikant 34. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 356–58. 363–67. 4/10. 1936.) FRIEDEMANN.

E. K. W. Schwarz, *Stapelfaser, ein wichtiger Faktor hier und anderswo*. Angaben über die Eigg. der verschiedenen Zellwollen u. ihr Verh. in Mischungen. (Rayon Text. Monthly 17. 583–85. Sept. 1936.) SÜVERN.

Erich Wagner und Paul-August Koch, *Die Caseinspinnfaser „Lanital“*. Die Ergebnisse physikal.-technolog. u. chem.-färber. Unters. zweier Typen Lanitalspinnfaser u. eines aus Lanital gesponnenen Garns sowie die mkr. Befunde sind mitgeteilt. Lanitalspinnfaser kommt in keiner Weise den mechan. u. techn. Eigg. der deutschen Zellwollen gleich, hinsichtlich der Festigkeitseigg. ist eine Verbesserung gegenüber der ersten TODTENHAUPTSchen Caseinside nicht erreicht. (Klepszigs Text-Z. 39. 618 bis 621. 21/10. 1936. Wuppertal-Barmen.) SÜVERN.

W. Garner, *Mikrochemische Methoden für Textilien*. Zusammenstellung der den Textilchemiker interessierenden mikrochem. Nachweisverf. u. Analysenmethoden. (Text. Manufacturer 62. 68–70. 111. 1936.) FRIEDEMANN.

Everett W. Melson, *Optische Instrumente in der Textilindustrie*. Mikroskope, Binokulare, Polarisationsmikroskope u. Vorrichtungen zur Mikrophotographie u. zur Projektion (Herst.: BAUSCH & LOMB OPTICAL CO.). Verwendung der Instrumente zur Faser- u. Gewebepfprüfung, zur Feststellung der Faserreife u. zum Studium des Feinbaus der Fasern. (Cotton 100. Nr. 9. 55–58. Sept. 1936.) FRIEDEMANN.

K. Stirn und H. P. Zoepfritz, *Dauerprüfung und Ermüdung von Gespinnsten*. II. Teil. (I. vgl. C. 1936. I. 4515.) Die Prüfmaschine, der Einfluß der dynam. Dauerbeanspruchung auf Festigkeit u. Formänderungsarbeit sowie auf die elast. Eigg. der Gespinste ist besprochen. (Melliands Textilber. 17. 555–58. Juli 1936. Wuppertal-Barmen.) SÜVERN.

John Cornell, *Kontrolle in der Herstellung und Verwendung von Papier*. Allgemeine Gesichtspunkte, aufgestellt vom CENTRAL GRADING COMMITTEE der AMERICAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. (Paper Mill Wood Pulp News 59. Nr. 38. 7–8. 19/9. 1936.) FRIEDEMANN.

W. H. Howe, *Kontrolle des Feuchtigkeitsgehalts auf der Papiermaschine*. Eigg. u. Anwendung des *Verigraph* der FOXBORO CO. Der *Verigraph* hat die Gestalt einer Büchse, die mit einer offenen Seite der Papierbahn hinter der letzten Trockenwalze anliegt u. zwei Meßelemente mit einer besonderen hygroskop. Substanz enthält. Die Feuchtigkeit der Meßelemente gleicht sich genau derjenigen der Papierbahn an u. wird elektr. durch Änderung der Kapazität gemessen u. auf eine Zeiger- u. Schreibvorr. übertragen. (Paper Mill Wood Pulp News 59. Nr. 38. 28. 31–32. 19/9. 1936.) FRIEDE.

E. Munds, *Wasserstoffionenkonzentration, Bestimmungsmethoden und pH-Werte in der Papier- und Zellstoffindustrie*. Vf. teilt eine Reihe von pH -Messungen mit, die mit der Chinhydronelektrode an verschiedenen Papieren ausgeführt wurden. Messungen, bei denen die Papierproben k. u. unextrahiert um die Elektrode gewickelt wurden, zeigten, außer bei 10% Papier, nur geringe Schwankungen; wird statt Leitfähigkeitswasser ($\text{pH} = 6,93$) n-KCl genommen, so verschieben sich die pH -Werte etwas nach der alkal. Seite. Wird das Papier h. mit n-KCl extrahiert, so liegen die Werte etwas mehr nach sauer hin als bei wss. Extraktion; vorherige Trocknung des Papiers bei 110° macht ganz wenig aus. Bei wss. Extraktion während 20 Min., 1, 2 u. 3 Stdn., fand Vf. im Gegensatz zu K. HAUG, daß die Dauer der Extraktion keinen so großen Einfluß hat, wie HAUG annimmt, daß vielmehr bei langer Kochdauer nur eine ganz

unwesentliche Verschiebung nach der sauren Seite eintritt. Der pH-Wert kann mithin als maßgeblicher Kennwert für die Beschaffenheit eines Papiers herangezogen werden. (Papierfabrikant 34. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 361—63. 4/10. 1936.)

FRIEDEMANN.

Paul R. Eastwood, *Bleichbarkeitsprüfung in Beziehung zur Sulfitekochung*. Eigg. u. Ausbeute des Zellstoffs hängen vom Aufschluß ab, der bei der Kochung erzielt wurde. Den Aufschluß nach HÄGGLUND (C. 1931. II. 793) durch Best. des Lignins zu ermitteln, ist nicht zweckmäßig, da leicht bleichbare Stoffe nur rund 3% Lignin haben. Nach RAUCHBERG (C. 1932. I. 2656) ist aber der Ligningeh. dem Chlorbedarf des Stoffes direkt proportional. Als besten Bleichtest wählte Vf. den nach JOHN u. POPPE (C. 1934. II. 3200). Vf. fand einen Cl₂-Verbrauch von 1 g auf 0,379 g Lignin, gegen 1 g auf 1,026 g Lignin bei RAUCHBERG (s. o.). Diese Unterschiede beruhen auf verschiedener Arbeitsweise u. Ligninbest. u. auf verschiedenem Weißegrad. Den Ausbeuteverlust während einer modernen 2-Stufenbleiche fand Vf. in Übereinstimmung mit RAUCHBERG (s. o.) gleich rund 0,9-mal dem %-Satz Cl₂, den der Stoff verbrauchte. Kochverss. zeigten, daß die Zeit zur Aufheizung des Kochers von 110° auf die Maximaltemp. mindestens 3 Stdn. u. 50 Min. betragen soll, weil sonst splitterreicher Stoff von geringer Berstfestigkeit entsteht. Vf. zeigt in Kurven, daß durch Ermittlung des Bleichbedarfs die zu erwartende Zellstoffausbeute mit ±0,35% Fehler (vom trockenen Holz gerechnet) für die verschiedensten Kochungen berechnet werden kann. Zu schwere Bleichbarkeit bedeutet vermehrten Chlorbedarf, zu leichte geringe Zellstoffausbeuten. (Paper Trade J. 103. Nr. 13. 31—35. 24/9. 1936.)

FRIEDEMANN.

W. P. Drawing und M. J. Joffe, *Betriebsanalyse von Acetylcellulose*. Über die Best. der Viscosität, Stabilität u. des Acetyl- u. H₂SO₄-Geh. Die Stabilität wird am besten gemessen an der Verfarbung der erhitzten Acetylcellulose, die bei einer Abspaltung von mehr als 0,1—0,2% Essigsäure auftritt. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promy-schlennost organitscheskoi Chimii] 1. 226—33. 1936.)

HANNS SCHMIDT.

A. Stuart Hunter, *Glanzmessung von Kunstseidegarnen*. Die Verwendung des DU PONT LUSTER-Meters ist geschildert. (Rayon Text. Monthly 17. 609—10. Sept. 1936.)

SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Textilhilfsmittel*. Vgl. F. P. 770 636; C. 1935. I. 2445. Nachzutragen: 1/2 kg Casein wird mit 75 g Ca(OH)₂ u. 21 W. im Rührautoklav bei 150—160° zu einem Peptidgemisch abgebaut. 400 g einer so erhaltenen 40%ig. Lsg. werden mit 250 g Sojaölfettsäurechlorid u. der nötigen Menge NaOH kondensiert. — Als Ausgangsstoff kann man ferner mittels Pepsin abgebaute Gelatine, die anschließend 5 Stdn. mit verd. HCl auf 115—120° erhitzt ist, verwenden. (Schwz. P. 184 167 vom 23/3. 1934, ausg. 1/8. 1936. D. Prior. 24/3. 1933. Zus. zu Schwz. P. 178 534; C. 1936. I. 5591.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Orthner**, **Leverkusen**, und **Georg Meyer**, **Köln-Mülheim**, *Textilhilfsmittel*. Durch Hydrolyse von Proteinen gewonnene *Polypeptide* mit 1—5 Peptidgruppen werden mit organ. Verb. acyliert, welche Säureradikale, insbesondere Reste höherer aliph. Carbonsäuren, Sulfon- oder Sulfamidsäurereste aufweisen. (Can. P. 353 820 vom 24/3. 1934, ausg. 29/10. 1935. D. Prior. 24/3. u. 2/9. 1933.)

SALZMANN.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin, *Textilhilfsmittel*, bestehend aus Kondensationsprodd. von Eiweißabbauprodd. (z. B. Lysalbinsäure) mit Verb. der Zus. Halogen-CO-R·Y·R' worin R = Alkylen, Arylen, R' = KW-stoffrest, z. B. N-Lauroylphenylaminoessigsäurechlorid, Dodecylsulfocessigsäurechlorid, ω-Piperidino-undecylsäurechlorid, α-Phenylthiolaurinsäurebromid, N-Dioctyladipinsäureamidchlorid, -N,N-Dodecyl-p-toluolsulfonylaminoessigsäurechlorid. (E. P. 450 515 vom 16/1. 1935, ausg. 13/8. 1936. D. Prior. 31/1. 1934.)

ALTPETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Äthern und Estern aus Paraffinwachs* (I). Halogeniertes I wird mit Stoffen der Formel R—O—M umgesetzt, wobei M ein einwertiges Metall oder ein Äquivalent eines mehrwertigen Metalls u. R den Rest eines Alkohols R—OH oder einer Säure R'—COOH bedeutet; dabei ist R' eine gesätt. oder ungesätt. aliph., araliph. oder cycloaliph., gegebenenfalls sauerstoffhaltig substituierte u. R' eine gesätt. oder ungesätt. aliph., araliph., aromat. oder cycloaliph., gegebenenfalls sauerstoffhaltig oder anders, z. B. durch NO₂-Gruppen substituierte Gruppe. Die Umsetzung findet vorteilhaft in Ggw. eines Katalysators statt. — 37 Teile monochloriertes I u. 10 K-Acetat werden zu

50 Eg. gegeben u. die Mischung wird 40 Stdn. unter Rückfluß auf 130° erhitzt. Nach dem Lösen in Bzl. u. Ausziehen mit W. wird das Bzl. abdest. Das wachartige Erzeugnis hat den Kp., 240—260°. Die Stoffe sind *Textilhilfsmittel*. (E. P. 453 522 vom 13/3. 1935, ausg. 8/10. 1936. A. Prior. 13/3. 1934.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung wasserlöslicher Salze von Iminoäthern, Iminothioäthern oder Amidinen*. Man setzt eine Mischung von mindestens 2 aliphat. oder cycloaliphat. Nitrilen, von denen mindestens eins mehr als 8 C-Atome enthält, mit Verb. der Zus. R·X, worin R einen aliphat., aromat. oder hydroaromat. Rest, u. X OH, SH, NH₂ oder NH·Alkyl bedeutet, in Ggw. einer Säure um. I. Salze von Amidinen erhält man auch durch Rk. eines Salzes des entsprechenden Iminoäthers mit NH₃, primären, sekundären Aminen [z. B. Butylamin (I)]. — Z. B. werden 255 (Teile) einer katalyt. aus Handelsstearinsäure (die ca. 55% Stearinsäure 40% Palmitsäure u. 5% Ölsäure enthält) u. NH₃ gewonnenen Nitrilmischung (II) mit 74 wasserfreiem n-Butanol gemischt, in die Mischung bei 20, dann 15, dann 10° HCl eingeleitet, bis 40 Teile absorbiert sind. 250 eines Imino-n-butylätherhydrochlorids, II. in W. — Weiter werden umgesetzt: Nitrilmischung, die aus Cocosnubölfettsäure, Kp., 100—200°, gewonnen wurde, u. welche 65% Laurin-, 21% Myristin-, 8% Palmitin- u. 6% Stearinsäurenitril enthält. mit A.; der hierbei gewonnene Iminoäther mit NH₄Cl, wobei man ein Amidinhydrochlorid erhält; II mit Äthylmercaptan bzw. I; die bei 2 mm Hg zwischen 100 u. 105° sd. Fraktion aus der Palmkernölfettsäurenitrilmischung mit Äthylchlorhydrin bzw. Methanol; Palmkernfetsäurenitril, Kp., 115—130°, mit Cyclohexanol zu einem Iminocyclohexylätherhydrochlorid usw. — *Textilhilfsmittel*. (E. P. 448 469 vom 13/12. 1934, ausg. 9/7. 1936. D. Prior. 13/12. 1933.) DONLE.

Aceta G. m. b. H., Deutschland, *Oxyalkylierte Stickstoffverbindungen*, die im Oxy. alkylrest außer der OH-Gruppe einen austauschbaren Rest enthalten. Man neutralisiert z. B. 1 Mol Piperidin mit $\frac{9}{10}$ Mol 5-n. HCl u. rührt bei 40° 1 Mol Epichlorhydrin (I) ein. — Eine Lsg. von 13,3 (Teilen) Äthylendiaminhydrochlorid in 50 W. versetzt man mit 55,5 I u. rührt 16 Stdn. — Zu 55,42 Dodecylaminhydrochlorid in 500 W. setzt man 46,25 I bei 50°. — Eine wss. n-Lsg. von Tetraoxyäthyläthylendiamin wird 12 Stdn. mit 2 Mol I verrührt. — Als Ausgangsstoffe sind weiter genannt: Triäthylentetramin, Glykokoll, NH₄Cl u. a. m. Die erhaltenen Prodd. lassen sich unmittelbar oder nach weiteren Umwandlungen (Rk. mit Aminen, Alkoholaten, Mercaptiden, Sulfiten, Thio-sulfaten usw.) als *Textilhilfsmittel* verwenden. (F. P. 800 334 vom 30/11. 1935, ausg. 2/7. 1936. D. Prior. 30/11. 1934.) ALTPETER.

America Enka Corp., übert. von: Aleidus G. Bouhuys, Enka, N. C., V. St. A., *Schlichten von Kunstseide für Krepzwirnung*. Die auf durchlöcherete Spulen frisch gesponnene, gewaschene u. entschwefelte Kunstseide wird ohne Umspulen unter Druck oder Vakuum mit einer Schlichte aus z. B. 3,8% sulfoniertem Cocosnuböl (Mineralöl o. dgl.), 0,85% Stärke (Gelatine oder Seife) u. 95,35% W. bzw. 0,3% sulfoniertem Wachs versehen. (A. P. 2 039 279 vom 18/5. 1934, ausg. 5/5. 1936.) SALZMANN.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich, *Stärkeabbauendes Enzympräparat*, geh. durch einen Geh. an Oxydationsmitteln, wie Perborat, Alkalichromat oder H₂O₂. — Man mischt 5 (kg) Pankreatin, 70 NaCl, 10 Na₂SO₄ u. 15 KBO₃. Die Lsgg. können zum Entschlichten verwendet werden. (Schwz. P. 180 377 vom 14/11. 1934, ausg. 2/1. 1936. D. Prior. 18/12. 1933.) SEIZ.

Run-Ban Co., Steubenville, O., übert. von: Forrest J. Major, Ocean Park, Cal., V. St. A., *Appreturmittel*. Zur Herst. werden benutzt 1. eine Lsg. von Na- u. Triäthanolaminseifen, insbesondere Ölsäureseifen, u. 2. eine Lsg. von Harz u. koagulierte Kautschuk in einem organ. Lösungsm. In Ggw. von freiem Triäthanolamin wird die Lsg. von Kautschuk u. Harz in der Seifenslg. emulgiert. Die Lsg. soll etwa 0,1 bis 2% Kautschuk, 1—8% Harz, 5—20% Seife u. organ. Lösungsm. in solchen Mengen enthalten, daß eine klare, mit W. emulgierbare Lsg. von Kautschuk u. Harz gebildet werden kann. Statt Harz kann auch Wachs, wie Bienen-, Carnauba-, Montanwachs angewendet werden. Bei der Appretur werden die Gewebe, insbesondere seidene Gewebe, mit der Emulsion getränkt u. dabei wird die Emulsion angesäuert. Es können auch in Alkalilsgg. gel. Harze benutzt werden. (A. P. 2 049 618 vom 22/12. 1934, ausg. 4/8. 1936.) NITZE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wässrige Dispersionen von hochmolekularen Fettsäureanhydriden* durch Vereinigen von Gemischen der Anhydride u. freien Fettsäuren mit bas. seifenbildenden Stoffen. Z. B. 200 Stearinsäureanhydrid (I) u. 40 Ölsäure (II), SZ. 200, unter Rühren in 220 einer 10%ig. Lsg. von Triäthanolamin

(III) eintragen, auf 10000 verdünnen. Die haltbare Emulsion dient z. B. zum *Wasserfestmachen* von Viscoskunstseide. — 10 I, 8 Bzn., Kp. 120—140°, u. 1½ II lösen u. in Lsg. von 0,825 III in 9 W. einrühren, 100 k. W. zugeben. Emulsion eignet sich zum Wasserfestmachen von Baumwolle. Statt III auch Diäthanolamin, Oxyäthylmorpholin, n-Butyldiäthanolamin. (E. P. 451 300 vom 23/4. 1935, ausg. 3/9. 1936.) ALTPETER.

Peter Cooper Corp., übert. von: **John R. Hubbard**, Gowanda, N. Y., V. St. A., *Wasserdichtmachen von Papier, Geweben u. dgl.* Man behandelt die mit Proteinen (Leim, -farben) überzogenen Stücke mit einer Lsg. von z. B. 100 W., 10 Al₂(SO₄)₃, 2½—5 Na-Acetat, 2 Borax (p_H etwa 4,1) oder 100 W., 10 AlCl₃ (krystallin.), 4½—5 Na₂CO₃ oder Borax. (A. P. 2 043 324 vom 10/7. 1934, ausg. 9/6. 1936.) ALTPETER.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von gesteihten Kleidungsstücken*, insbesondere von Kragen, Manschetten, Oberhemden u. dgl. Ein z. B. aus Celluloseacetatfäden bestehendes Gewebe wird mit einer Lsg. von Dimethylphthalat in Bzl. getränkt, bis es 75% seines Gewichts an Weichmachungsmittel aufgenommen hat, zwischen zwei Baumwoll- oder Leinwandlagen gebracht, mit W. angefeuchtet u. auf einem Kalandar h. verpreßt. Die Zwischenschicht kann auch in Gestalt einer 0,0125—0,075 mm starken Folie aufgebracht werden, oder statt dessen ein Gewebe aus nichthermoplast. Fäden verwendet werden, das mit fein verteilter Cellulose, einem Weichmacher u. wasserlöslicher Methylcellulose bzw. Traganth oder Gummi arabicum versehen worden ist. Aus diesen Stoffen können auch Hüte, Mützen, Einlagen für Krawatten, Jacken, Handschuhstulpen u. dgl. gefertigt werden. (F. P. 794 642 vom 7/9. 1935, ausg. 21/2. 1936. A. Prior. 13/9. 1934.) SALZMANN.

Raybestos-Manhattan Inc., übert. von: **Clarence B. White**, V. St. A., *Stockflecksicheres kautschukiertes Gewebe*. Gewebe wird mit dem Acetat einer seltenen Erde, wie La, Nd, Pr, Ce usw. in wss. Lsg. getränkt. Nach dem Trocknen wird die seltene Erde auf der Faser als Oxyd oder Hydroxyd durch wss. NaOH niedergeschlagen. Das so behandelte Gewebe ist sicher gegen Stockflecke u. kann in üblicher Weise kautschukiert werden. (A. P. 2 045 738 vom 13/10. 1934, ausg. 30/6. 1936.) OVERBECK.

British Cellanese Ltd., **George Holland Ellis** und **Ernest William Kirk**, London, *Erzeugung des Knirscheffektes auf Natur- oder Kunstseiden* durch Behandeln des Stoffes entweder mit einem Salz einer polybas. organ. Säure u. eines amphotere Oxyde bildenden Metalls, z. B. einer 0,2%ig. Titankaliumoxalatlg., oder einem Imid einer polybas. organ. Säure, z. B. einer 0,5% Phthalimidlg., u. anschließendes Färben mit einem Farbstoff der 1,4-Diaminoanthrachinonreihe. (E. P. 445 193 vom 28/9. 1934, ausg. 7/5. 1936.) SCHINDLER.

R. H. Comey Brooklyn Co. Inc., übert. von: **Paul Van A. Comey**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Bleichen von insbesondere Baumwolle* in Dauerbetrieb. Die Gewebe werden mit einer H₂O₂-Lsg. (25—30 Vol.-%) unmittelbar benetzt, von überschüssiger Fl. befreit, dann noch feucht mit NH₃-Dämpfen behandelt. Die Menge der letzteren wird so bemessen, daß je cbm des Rk.-Raumes 165 cem NH₃-Lsg. 26° Bé verdampft werden. (A. P. 2 037 119 vom 31/7. 1933, ausg. 14/4. 1936.) ALTPETER.

John Abbott, **Everett D. Chadwick** und **Marcus B. May**, Winchester, übert. von: **William Beach Pratt**, Wellesley, Mass., V. St. A., *Verbessern von ungebleichter Baumwolle*. Man erhitzt eine Lsg. von 2 Teilen NaOH u. 5 HCHO 40%/_oig. in 100 W., wobei sie eine dunkelbraune Farbe annimmt. Hiermit werden die Baumwollwaren getränkt, abgequetscht u. dann mit einem Oxydationsmittel, wie Na- oder Wasserstoffperoxyd, Ca(OCl)₂, Cl₂ o. dgl. nachbehandelt. (A. P. 2 040 795 vom 15/7. 1932, ausg. 12/5. 1936.) ALTPETER.

J. Weston Allen und **Everett E. Kent**, Newton, Mass., und **Henry W. Packer**, Wellesley, Mass., übert. von: **Arley C. Whitford**, Alfred, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Cellulosefasermaterial* aus Manila- oder Sisalhanf, Neuseelandflachs u. anderen Hanf- u. Flachsarten, die einen hohen Geh. an Faserbindemittel enthalten. Das Ausgangsfasermaterial wird in eine schwach alkal. Lsg. von Na₂SO₃, die z. B. 0,2—0,5% einer gut getrockneten Neutralseife, 0,5—1,0% Na₂CO₃ · 10 H₂O u. 0,2—0,75% Na₂SO₃ enthält, getaucht u. im offenen Gefäß gekocht, bis das Material sich zerfasern läßt. Dauer 25—45 Min. Das Fasermaterial wird dann gewaschen, entwässert u. getrocknet. (A. P. 2 048 719 vom 29/6. 1932, ausg. 28/7. 1936.) M. F. MÜLLER.

Pinchus Mucha, Irvington, N. J., V. St. A., *Schützen von Kleidungsstücken gegen schädigende Insekten*, wie Motten, durch Verwendung von Stoffen, die eine nicht-leuchtende insektenanlockende Farbe, wie rot oder blau, aufweisen u. mit einem Insekticid getränkt sind, z. B. mit einer (neutral reagierenden) Lsg. von As₂O₃ (1 Teil)

u. Na₂CO₃ (3 Teile). Diese so hergerichteten Stoffe werden zum Einhüllen oder Überdecken der Kleidungsstücke benutzt. Es können auch kleinere Stücke dieser Stoffe an die Kleidungsstücke angeheftet werden. (A. P. 2 017 159 vom 31/1. 1934, ausg. 15/10. 1935.) GRÄGER.

Wallwood Corp., New York, N. Y., übert. von: **Harold H. Griffin**, Ridgewood, und **Alfred Burgeni**, East Orange, N. J., V. St. A., *Verminderung des Arbeitens von Holz*. Zwecks Entfernung der nicht aus Cellulose bestehenden Holzbestandteile wird das Holz mit einer Alkali-, wie NaOH- oder KOH-Lsg., behandelt, worauf zwecks Wahrung der Holzstruktur eine Säurebehandlung, z. B. mit Ameisensäure oder H₂SO₄ folgt u. das Holz getrocknet wird. Dann wird das Holz mit Glycerin oder einem anderen hygroskop. Mittel, wie Glykol oder andere mehrbas. Alkohole, mit Hilfe eines flüchtigen Lösungsm. getränkt, worauf das Lösungsm. verdampft wird. Vor der Imprägnierung mit Glycerin kann das Holz zweckmäßig mit einem nichthygroskop. Mittel, wie Paraffin oder Bienenwachs, z. B. in Äthylenglykolmonoäthyläther gel., imprägniert werden. (A. P. 2 045 350 vom 8/1. 1936, ausg. 23/6. 1936.) GRÄGER.

Marjorie G. Snelling, Allentown, Pa., V. St. A., *Behandlung von Holz*. Zur Erzielung gleichmäßig harter Holzoberflächen wird die glatte Oberfläche mit 2—30% ig. wss. Lsg. von Stoffen behandelt, die auf die weichen Faserteile der Jahrringe quellend einwirken. Diese Lsgg. haben zweckmäßig einen pH-Wert, der vom pH-Wert des Holzes wesentlich abweicht. Verwendbar sind z. B. verd. Lsgg. der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Citronen-, Wein-, Trichloressig-, Oxal-, Maleinsäure, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃BO₃, Alkalien, NH₃, Alkali- oder NH₄-Salze schwacher Säuren, SnCl₄ oder ZnCl₂; besonders wird eine wss. Lsg. von 5% Essig- u. 5% Citronensäure verwendet. Die aufgequollenen Holzteile werden mit Hilfe von Sand- oder Schmirgelpapier oder Bimsstein abgeschliffen, worauf die Holzoberfläche mit der Lsg. eines härtbaren Mittels, wie wss. oder alkoh. Lsg. von Schellack oder eines natürlichen oder Kunstharzes behandelt wird, die in die erweichten Holzschichten leicht eindringt. Zwecks Härtung u. Vertreibung der Lösungsm. wird die Holzoberfläche schwach erhitzt. (A. P. 2 024 257 vom 27/1. 1934, ausg. 17/12. 1935.) GRÄGER.

Hermann Gamper, Schweiz, *Erhöhen der Widerstandsfähigkeit von Holz*, durch Kochen des Holzes in einer Leimlsg. u. in einer Seifenlsg. entweder gleichzeitig oder nacheinander, welcher Behandlung ein Kochen in einer NaCl-Lsg. vorausgehen kann. Der Leimlsg. kann gegebenenfalls Gelatine zugesetzt werden. Z. B. wird das Holz 3 Stdn. in einer 1,4% ig. NaCl-Lsg. gekocht, der nach der 1. Stde. 1,3% harte Seife u. nach der 2. Stde. 0,55% Leim zugesetzt wird. Das so behandelte Holz wird zweckmäßig im CO₂-Gasstrom bei 100° getrocknet. Es hat die Eig. von Hickoryholz u. ist zur Herst. von Schneeschuhen, Radfelgen, Hammer- oder Axtstielen u. Flugzeugkonstruktionen geeignet. (F. P. 789 881 vom 10/5. 1935, ausg. 7/11. 1935. Schwz. Prior. 11/5. 1934.) GRÄGER.

Paul Schürch, Madretsch b. Biel, Schweiz, *Härten von Holz*. Vier-, sechs- oder mehrkantiges Hartholz wird in einer Lsg. eines Bindemittels, wie Harz (1 Gewichtsteil) in W. (10), der noch Soda zwecks schnelleren Erweichens des Holzes zugesetzt werden kann, gekocht (etwa 60 Minuten), in feuchtem Zustande in Metallformen gepreßt, darauf in diesen Formen zwecks Trocknung erhitzt u. dann abgekühlt. (Schwz. P. 184 937 vom 20/12. 1935, ausg. 1/9. 1936.) GRÄGER.

Jules Herberger, Frankreich, *Behandlung von Holz für Musikinstrumente*. Um dem Holz gute Resonanzeigg. zu geben, wird es zwecks Auslaugung der harzigen Holz-inhaltsstoffe längere Zeit (einige Tage) mit Bzn. (z. B. durch Einlegen) behandelt. Das Holz, das beim Bau von Musikinstrumenten verwendet wird, aber eine Resonanz nicht aufweisen, d. h. beim Spielen des Instruments in keiner Weise mitschwingen soll, wird mit einer Lsg. von Fettstoffen, wie Paraffin oder Paraffinöl, in Bzn. behandelt. (F. P. 798 795 vom 25/2. 1935, ausg. 26/5. 1936.) GRÄGER.

Richard Falck, Warschau, *Schutzimprägnierung von Holz* mit As₂S₃ u. gegebenenfalls eine wasserlösliche As-Verb. enthaltenden Lsgg., dad. gek., daß das wasserunl. As₂S₃ in Form einer neutralen kolloidalen wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. in das Holz eingeführt wird. Zur Herst. dieser Lsg. wird z. B. in eine 1—2% ig. Lsg. von As₂O₃ H₂S eingeleitet. Der so erhaltenen prakt. neutralen wss.-kolloidalen Lsg. kann 1% As₂O₃, As₂O₅, Na₃AsO₃ oder K₃AsO₃ zugefügt werden. (D. R. P. 636 873 Kl. 38h vom 12/12. 1929, ausg. 16/10. 1936.) GRÄGER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London (Erfinder: **Thomas Callan** und **Stephen Hellicar Oakeshott**), *Holzschutzmittel gegen Pilzschädlinge*, bestehend aus

einer Emulsion oder Suspension einer Lsg. eines Salicylsäurearylamids, wie Salicylanilid (1 Teil), in einem organ. Lösungsm., wie β -Äthoxäthylalkohol (4 Teile), Methylalkohol oder Kiefernöl, unter Zusatz eines Emulgiermittels, wie (70%ig.) Türkischrotöl (8 Teile), in W. (1:50). Dieses Mittel kann in das Holz durch Tauchen, Besprühen oder Anstreichen eingeführt werden. (Aust. P. 23 205/1935 vom 24/6. 1935, ausg. 9/4. 1936.)

GRÄGER.

A. L. Gornik, U. S. S. R., *Mittel zur Bekämpfung des Holzpilzes*. Xylol wird mit Naphthalin u. Phenolen vermischt u. in W. emulgiert. (Russ. P. 47 498 vom 13/9. 1935, ausg. 30/6. 1936.)

RICHTER.

Waclaw Junosza-Piotrowski und Stefan Eljasz, Polen, *Emulsion zur Holzimprägnierung*. Man mischt Imprägnieröle von der Steinkohlen-, Holz- oder Torfdest. mit Schwermetallsalzen, Emulgiermitteln, wie Naphthen- oder schwefelhaltigen Seifen u. einem Schutzkoll., wie Stärke, Harz, Harzöl, Sulfitaubleue oder tier. Leim, u. emulgiert in W. bei Temp. von 50—100°. Z. B. löst man in 700 g auf 70° erhitztem W. 50 g eines Schutzkoll. u. fügt unter Rühren 100 g Naphthenseife hinzu, worauf 100 g Imprägnieröl u. 50 g $ZnCl_2$ zugesetzt werden. Durch 10—20 Min. langes Rühren entsteht eine beständige gleichmäßige Emulsion. (F. P. 798 723 vom 5/12. 1935, ausg. 25/5. 1936. Poln. Prior. 7/12. 1934.)

GRÄGER.

T. S. Sselitrennikow, U. S. S. R., *Imprägnieren von Eisenbahnschwellen aus Tannenholz*. Die Schwellen werden zunächst bei 1½ at mit W.-Dampf u. dann mit Luft bei 5—6 at behandelt. Hierauf werden sie mit Teerölen o. dgl., z. B. einer Lsg. von Kresol in Masut, bei 10—12 at imprägniert u. der Wrkg. eines Vakuums ausgesetzt. (Russ. P. 47 805 vom 4/4. 1935, ausg. 31/7. 1936.)

RICHTER.

Oskari Routala, Helsingfors, Finnland, und Voitto Virtala, Lahti, Finnland, *Feuersicherungsmachen von Holz, insbesondere von Schindeln, Brettern o. dgl.* Das Imprägnierungsmittel besteht ganz oder teilweise aus $Ca_3(PO_4)_2$, z. B. durch Behandlung mit HCl, H_2SO_4 oder HF teilweise in l. Form übergeführten Phosphaten sowie dem Ca-Salz der angewandten Säure. Der Füllstoff des Außenanstrichmittels besteht ganz oder teilweise aus der erwähnten Salzmischung. Die l. Phosphate können gegebenenfalls durch Nachbehandlung mit Alkali oder Erdalkali in eine in W. unl. Form übergeführt werden. Die Imprägnierung erfolgt z. B. bei 15—60° u. beliebigem Druck mit dem in W. oder verd. Säure gel. Mittel. Beim Trocknen zeigt sich auf der Holzoberfläche eine dünne weiße mehlartige Schicht. Zum Außenanstrich des imprägnierten Holzes dienen Spezialfirnisse oder Lack- bzw. Teer-Asphaltmischungen, die Farb- u. Füllstoffe enthalten, wie z. B. Kreide, Kalk, Ton oder das oben genannte Salzgemisch. (Finn. P. 17 058 vom 19/5. 1934, ausg. 25/7. 1936.)

DREWS.

Lehmann & Voss & Co., Hamburg, *Schaumverhütung oder -beseitigung bei der Papierfabrikation*, dad. gek., daß man dem Papierstoff von vornherein oder erst bei Auftreten des Schaumes kleine Mengen eines wss. Sols aus Pflanzenphosphatiden zumischt. Z. B. wird ein 10%ig. wss. Sol aus dem aus Sojabohnen durch Extraktion gewonnenen Phosphatid benutzt. (D. R. P. 635 881 Kl. 55 b vom 27/6. 1935, ausg. 25/9. 1936.)

M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges., Mainz, Guido Hedrich und Rudolf Bemann, *Freiharzreicher Harzleim für die Papierleimung*. Unter Verwendung von 5 Mol.-% Na-Pyrophosphat (I) oder 20 Mol.-% Na_3PO_4 oder 50 Mol.-% Na-Metaphosphat können auch in der Kälte über 50% Freiharz enthaltende Harzleimlsgg. hergestellt werden. Z. B. werden 100 g Kolophonium (Korngröße nicht über 0,3 mm) in 1 l einer 0,38%ig. NaOH-Lsg., die 2,3 g I mit 10 g Krystallwasser enthält, zu einer milchigweißen Lsg. mit 46% des Gesamtharzes als Freiharz verarbeitet. (D. R. P. 635 911 Kl. 23e vom 15/7. 1933, ausg. 26/9. 1936.)

MÖLLERING.

Raffold Process Corp., Mass., übert. von: Harold Robert Rafton, Andover, Mass., V. St. A., *Leimen von Papierstoff*, der alkal. Füllmittel enthält. Das Leimungsmittel, bestehend aus einem Gemisch von Harzleim, der ein verseifbares Mittel, wie Kolophonium, enthält, u. Casein tier. oder pflanzlichen Ursprungs, wird erst dann auf den Stoff gebracht, wenn dieser auf die bahnbildende Maschine läuft, oder wenn die Bahn dabei bereits gebildet ist. (A. P. 2 049 864 vom 30/12. 1931, ausg. 4/8. 1936.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Gebhard Blaser, Mannheim), *Herstellung von gemustertem Papier*, dad. gek., daß man durch stellenweise stärkeres Entwässern der Papierbahn in der Papiermaschine dem Papierstoff einverlebte Musterstoffe, insbesondere Füll- u. Farbstoffe, die nicht oder nur

unvollständig auf den Fasern fixiert sind, von den stärker entwässerten Stellen ganz oder teilweise aus der Papierbahn zusammen mit dem Stoffwasser entfernt u. daß man die so behandelte Bahn gegebenenfalls noch weiter veredelt, insbesondere durch Drucken, Tränken oder Satinieren. (D. R. P. 637 152 Kl. 55 f vom 16/3. 1935, ausg. 21/10. 1936.) M. F. MÜLLER.

Marathon Paper Mills Co., Rothschild, Wis., übert. von: **Allen Abrams und Charley L. Wagner**, Wausau, Wis., V. St. A., *Überziehen von Papier oder ähnlichem Material*. Dieses wird über eine erhitzte Oberfläche, z. B. über eine beheizte Walze, geleitet, wobei gleichzeitig eine dünne Schicht des Überzugsmittels, das insbesondere aus einer stark viscosen Mischung von Wachs u. Kautschuk besteht, aufgebracht wird. Gegebenenfalls werden zwei Papierbahnen getrennt über je eine beheizte Walze geleitet u. das Überzugs- bzw. Imprägniermittel als Zwischenschicht aufgebracht. Eine geeignete Überzugsmischung besteht z. B. aus 88 Gewichts-% Paraffinwachs (F. 120 bis 140° F) u. 12 Kautschuk. Gegebenenfalls können ihr noch Harze zugesetzt sein. — Zeichnung. (A. P. 2 054 113 vom 16/10. 1933, ausg. 15/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

Marathon Paper Mills Co., Rothschild, Wis., übert. von: **Allen Abrams Charley L. Wagner und George W. Forcey**, Wausau, Wis., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier*, das auch gegen Feuchtigkeit undurchlässig ist u. das sich insbesondere zum Einwickeln von Nahrungsmitteln u. Tabak eignet. Zwei Papierbahnen werden getrennt über je eine beheizte Walze geleitet u. dabei wird eine dünne Zwischenschicht des wasserdichtmachenden Mittels eingebracht. Dieses besteht z. B. aus Wachs, Kautschuk, Vulkanisiermittel, Beschleuniger, Aktivator, Farbstoff u. Alterungsschutzmittel. Ein solches Imprägnier- u. Überzugsmittel besteht z. B. aus 50% Paraffinwachs, 25 Kautschuk u. 25 Zusatzmittel oben genannter Art. — Zeichnung. (A. P. 2 054 116 vom 16/9. 1935, ausg. 15/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

General Engineering Co. Ltd., Sidney Taylor und Robert Johnson, Radcliffe, Lancashire, England, *Imprägnierungsverfahren für Papier, Pappe und elektrische Zwecke*. Um völliges Durchdringen der Gegenstände zu erreichen, wird das Imprägnieren im geschlossenen Gefäß vorgenommen, wobei die Lösungsmitteldämpfe mit Unterdruck von 500—600 mm Hg abgesaugt werden. Der Rest der Dämpfe wird mit etwa 90° w. trockner Luft bei n. Druck oder dem angewendeten Unterdruck entfernt, wobei gleichzeitig das Imprägniermittel, falls erforderlich, oxydiert oder polymerisiert wird. (E. P. 442 886 vom 11/8. 1934, ausg. 19/3. 1936.) SCHINDLER.

Philip Carey Mfg. Co., Ohio, übert. von: **Harold W. Greider**, Wyoming, und **George Arthur Fasold**, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von mit Bitumen imprägnierter Pappe* von großer Biegsamkeit u. Zerreißfestigkeit aus gereinigter u. ungeringerter Faser, wie gewöhnlichem Kraft- oder Sulfitzellstoff, Baumwoll- oder Filzabfälle, Linters o. dgl. — Z. B. wird gereinigtes Fasermaterial, welches mindestens 93% α -Cellulose, etwa 0,1—1,1 Lignin u. 1,0—4,0 Pentosane enthält, mit durch alkal. Kochung gewonnenem Zellstoff, der etwa 6% Pentosane u. mindestens 4% Lignin enthält, nachdem beide Zellstoffarten getrennt gemahlen worden sind, zu einem Stoffbrei vereinigt. Dieser enthält über 50% grobe gereinigte Cellulosefaser u. über 10% feine ungeringerter harte Faser. Der daraus hergestellte Papierfilz wird mit 125—275% (Gewichts-%, auf Fasertrockenmaterial berechnet) Bitumen, das einen Erweichungspunkt von 75—200° F besitzt, getränkt. (A. P. 2 051 168 vom 25/5. 1933, ausg. 18/3. 1936.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Louis Leonard Larson** und **George Lewis Schwartz**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Zellstoff aus Holzschnitzel* durch Kochen mit einer Sulfit-, Soda- oder Kraftzellstoffkochlauge, der eine geringe Menge eines *Netzmittels*, z. B. 0,001—1,0% eines *Fettalkoholschwefelsäureesters*, zugesetzt sind. Das *Netzmittel* muß während des Kochens stabil bleiben u. seine *Netzzeit*ge. behalten. Geeignete *Netzmittel* sind z. B. *Dodecylsulfat* oder *alkylierte Naphthalinsulfonsäuren*. (A. P. 2 049 567 vom 5/6. 1934, ausg. 4/8. 1936.) M. F. MÜ.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Wyly M. Billing**, Hope-well, Va., V. St. A., *Gewinnung von Cellulose aus cellulosehaltigen Abfallstoffen* (Matratzenfüllungen, die u. a. aus Jute, Hanf, Stroh, Baumwollstengeln, Holzschnitzeln, Lumpen, Federn bestehen). Man kocht die Stoffe zunächst unter erhöhtem Druck mit Alkali, wäscht u. bleicht die M. u. führt sie in bekannter Weise in Ester, Äther, regenerierte Cellulose, Nitrocellulose über. — Z. B. werden 500 g obiger Abfallprodd. in 5 l einer 2,5%ig. wss. NaOH-Lsg. 3—4 Stdn. bei erhöhtem Druck erhitzt, gewaschen, bei 115° F 1 Stde. mit NaOCl-Lsg., die 0,025% Cl enthält, gebleicht, gewaschen, nach Ansäuern

abermals gebleicht. Das 98% α -Cellulose enthaltende Prod. wird getrocknet u. in üblicher Weise in Acetylcellulose übergeführt. (A. P. 2040 801 vom 13/6. 1934, ausg. 12/5. 1936.) DONLE.

Philippe Planquaert, Frankreich, *Wiedergewinnung der Natriumsalze aus Zellstoffablaugen in Form von konzentrierter Natronlauge*. Die Ablauge wird mit Mg-Phenolat, insbesondere Mg-Kresolat, verrührt. Dabei bilden sich unl. Mg-Salze u. l. Na-Phenolat, die leicht voneinander getrennt werden können. Das Na-Phenolat wird in konz. Lsg. mit MgO umgesetzt. Dabei entsteht Mg-Phenolat, eine konz. NaOH-Lsg. Die im ersten Teil des Verf. abgetrennten unl. Mg-Salze werden calciniert, um daraus MgO für die Mg-Phenolatumsatzung zu gewinnen. (F. P. 801 853 vom 13/2. 1936, ausg. 20/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **George W. Miles**, Boston, Mass., V. St. A., *Darstellung von Celluloseestern*. Cellulose wird mit einer niedrigen Fettsäure mit mindestens 2 C-Atomen (CH_3COOH) in Ggw. von Mengen eines Katalysators (H_2SO_4) verestert, die größer sind als die Menge an Cellulose. Ein nicht-lösendes Verdünnungsmittel kann zugegen sein. (Can. P. 354 018 vom 9/7. 1931, ausg. 5/11. 1935.) DONLE.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **George W. Miles**, Boston, Mass., V. St. A., *Darstellung von Celluloseestern mit niedrigem Acylwert, insbesondere von Acetat*, indem man einen stark acylierten Ester mit einer wss. Lsg. der in dem Ester gebundenen Säure erhitzt. Z. B. wird eine acetonlösliche Acetylcellulose von der Acetylzahl 54—55%, die keine Katalysatoren mehr enthält, mit einer 70—95%ig. Lsg. von Essigsäure 25—70 Stdn. auf über 70° erhitzt, bis man eine Acetylcellulose mit einem Höchstgeh. von 2/4 Substituenten pro $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$ erhält. (Can. P. 354 019 vom 20/11. 1933, ausg. 5/11. 1935. A. Prior. 2/12. 1932.) DONLE.

Ralph H. Mc Kee, Jersey City, und **Earle H. Morse**, Nutley, N. J., *Darstellung von Celluloseacetat*. Die Cellulose (I) wird in Form von Garn oder Gewebe zunächst einer Vorbehandlung unterworfen, indem man sie ca. 2 Stdn. bei 25° durch ein Bad, das z. B. 250 (Teile) 100%ig. Essigsäure (II) auf 100 I u. ca. 2% eines Oxydationsmittels (HNO_3 , Halogen, Chromsäure, Mn-Verbb.) enthält, bewegt. Dann wird der Überschuß an Fl. zwischen Rollen ausgepreßt, I nunmehr acyliert, u. zwar zweckmäßig in mehreren Bädern, die neben allmählich ansteigenden Mengen von II ein Lösungsm. für II u. Essigsäureanhydrid (III), das I u. den Ester nicht löst [Toluol (IV), Bzl., CCl_4], enthalten. Die 1. Lsg. kann z. B. aus 400 IV, 200 III u. 1/2 Nitrosylschwefelsäure (V), die 2. Lsg. aus 350 III, 800 IV u. 1/2 V bestehen. Die Acylierung wird gewöhnlich so lange fortgesetzt, bis das Prod. in CHCl_3 l. ist. Will man ein in Aceton l. Prod. gewinnen, so schließt man eine hydrolysierende Behandlung an. (A. P. 2 036 947 vom 6/10. 1930, ausg. 7/4. 1936.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Cellulosepropionat*. Cellulose oder niedrig substituierte Derivv. derselben (Formiat, Acetat, Nitro-, Äthyl-, Benzyl-, Crotylcellulose u. dgl.), die auch vorbehandelt sein können, werden mit Propionsäureanhydrid (I) in Ggw. eines Katalysators (H_2SO_4) zu in Aceton u. Bzl. l. Tripropionaten verestert, diese dann durch Hydrolyse mit wss. Propionsäure (II) in Ggw. des gleichen Katalysators in ein Prod. mit niedrigerem Acylgeh. verwandelt, das in Aceton l., in Bzl. unl. ist (u. auch in Butylacetat unl. sein kann). — Z. B. wird eine Lsg. von 7,5 (Teilen) konz. H_2SO_4 in 500 II mit 500 Linters 24 Stdn. bei 25° stehen gelassen. Man vermengt nun die Linters mit 2500 I u. 1500 II bei 20°. Die Temp. steigt innerhalb 1 Stde. auf 45°, nach weiteren 45 Min. beginnt sie zu fallen. Man läßt stehen, bis eine viscose, faserfreie Lsg. entstanden ist. Man rührt dann, um die Veresterung zu hemmen, 1000 60%ig. II u. nach 15 Min. abermals 1000 II, die diesmal 55 konz. H_2SO_4 enthält, ein, läßt bei 35° 30 Stdn. oder so lange stehen, bis eine Probe in Bzl. unl., aber in Aceton u. Butylacetat noch l. ist. Man gießt dann in W., wäscht, trocknet bei 65°. Das Prod. enthält ca. 64,4% gebundene II. (E. P. 449 183 vom 21/12. 1934, ausg. 23/7. 1936. A. Prior. 21/12. 1933.) DONLE.

Eastman Kodak Co., übert. von: **William O. Kenyon** und **George P. Waugh**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Darstellung gemischter Celluloseester*. Man mischt ein Salz einer Fettsäure u. ein Halogenid einer anderen Fettsäure in Ggw. eines Verdünnungsmittels (in dem der entstehende Ester l. oder unl. sein kann), filtriert u. verestert die Cellulose in Ggw. eines Katalysators. Man kann auf diese Weise u. a. auch Ester solcher Säuren gewinnen, die kein Anhydrid bilden (Oxalsäure). Z. B. werden 204 (Teile) wasserfreies Na-Propionat u. 139 CH_3COCl 1/2 Stde. auf 100° erhitzt; man fügt 165

einer Mischung, die aus 200 STODDARD-Lösungsm. (Petroleumdestillat vom Kp. 150 bis 230°) u. 60 Toluol gewonnen wird, hinzu, erhitzt einige Min., filtriert, gibt zu dem Filtrat 28 95%ig. Essigsäureanhydrid u. 5 eines Katalysators, der aus 1 (Vol.-Teil) H₂SO₄ u. 3 H₂PO₄ besteht. Das Bad wird nun zu 25 (Teilen) Linters, die 5 Stdn. mit 75 Eg. vorbehandelt wurden, gegeben, das Prod. nach 48 Stdn. abgetrennt, gewaschen, getrocknet. — Halogenierte u. oxyalkylierte Säurechloride geben ihre Säurereste nicht an die Cellulose ab, begünstigen aber die Veresterung. So erhält man aus Na-Stearat u. Celluloseacetat in Ggw. von ClCH₂COCl ein in Bzl., C₂H₅Cl₂, Aceton, CHCl₃ l. Celluloseacetatstearat. (A. P. 2 051 217 vom 30/11. 1935, ausg. 18/8. 1936.) DONLE.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Carl J. Malm** und **Charles R. Fordyce**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Darstellung von Oxyalkylestern von Dicarbonsäureestern der Cellulose und ihrer Abkömmlinge*. Die Dicarbonsäureester, die man z. B. durch Behandlung von Cellulose, Celluloseacetat, Äthylcellulose usw. mit einem Dicarbonsäureanhydrid in Ggw. einer organ. Base, wie Pyridin, gewinnt oder ihre Salze werden mit einem Alkylenoxyd (Äthyl-, Propyl-, Butylenoxyd) behandelt. — Z. B. werden 10 (Teile) eines Celluloseacetatphthalats mit einem Phthalylgeh. von 33% in einer Mischung von 40 1,4-Dioxan u. 10 Propylenoxyd gel., die Lsg. wird 4 Stdn. am Rückfluß auf 100° erhitzt, nach mehreren Tagen mit Aceton verd., in viel W. gefällt, das Prod. gewaschen, getrocknet. Celluloseacetat-β-oxypropylphthalat, enthält 6,1% freies Phthalyl, ist l. in Aceton, Methylacetat, Äthylchlorid-A. (4:1), Bzl.-A. (2:1). (A. P. 2 051 219 vom 23/9. 1933, ausg. 18/8. 1936.) DONLE.

British Celanese Ltd., London, *Veredeln von feinen Geweben aus Kunstseide aus Cellulosederivaten*. Dieselben werden mit 0,5—5%ig. Lsgg. von wasserl. Celluloseestern oder -äthern, die eine andere Löslichkeit besitzen als die zu behandelnde Cellulosederivatseide, in organ. Lösungsm., die auf das zu veredelnde Kunstseidgut nicht in wesentlichem Grade lösend einwirken, behandelt u. danach vorteilhaft unter Spannung vom Lösungsm. befreit. Die so behandelten Gewebe sind schiebefest, gesteift u. zeigen einen dauerhaften Organdieffekt. Z. B. wird ein Voilegewebe aus acetonalöslicher Acetat-kunstseide durch eine 1%ig. Lsg. chloroformlöslichen Celluloseacetats in Chlf. genommen u. danach vom Lösungsm. durch Verdampfen desselben befreit. (E. P. 450 894 vom 17/4. 1935, ausg. 20/8. 1936. A. Prior. 19/4. 1934.) R. HERBST.

British Celanese Ltd., London, **Robert Wighton Moncrieff** und **Frank Brentnall Hill**, Spondon, *Veredeln von Kunstseide, Filmen u. dgl. aus Cellulosederivaten*. Die Fäden durchlaufen vor Eintritt u. nach Austritt der mit gesätt. oder feuchtem Dampf gefüllten, auf über 100° erwärmten Druckkammer, in der sie gestreckt werden, einen mit Druckluft gefüllten Raum; vgl. auch E. PP. 438 584, 438 585, 438 586, 438 587; C. 1936. II. 403. (E. P. 443 773 vom 31/5. 1934, ausg. 2/4. 1936.) SALZMANN.

Indulana Ltd., Basel, Schweiz, *Vercollen von Kunstfasern*. Man behandelt dieselben mit Alkalilaugen von 5—25%, befreit sie wieder von Alkali, läßt sulfonierte Fettsäuren einwirken u. trocknet. (Belg. P. 403 505 vom 4/6. 1934, Auszug veröff. 26/10. 1934. F. Prior. 26/9. 1933 u. E. Prior. 25/9. 1933.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Wollersatzfasern aus Viscose*, dad. gek., daß endlose Fäden aus Celluloseoxanthogenat nach dem Schneiden in Stapelfaserabschnitte durch Behandlungsfl., z. B. Glycerin, Glykol sulfonierte Öle, wss. Lsgg. anorgan. Salze (CaCl₂) oder organ. Säuren ([COOH]₂), hochsd. Alkohole u. Äther der hydroaromat. u. aliphat. Reihe, Ketone (Cyclohexanon) u. dgl. bei 100° zu Cellulosefasern umgewandelt werden, die zersetzend auf das Celluloseoxanthogenat wirken. In einigen Fällen kann eine Entschwefelung der Fäden unterbleiben. (Oe. P. 146 681 vom 12/11. 1935, ausg. 25/7. 1936. D. Prior. 30/11. 1934.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Zellwolle*. Die aus Viscose frisch gesponnenen, im sauren Zustand geschnittenen u. aufgelockerten Fasern werden in Gestalt eines gleichmäßigen Vlieses auf einem endlosen Band mit den verschiedenen Nachbehandlungsfl. besprüht u. abgepreßt. Statt dessen können auch eine Anzahl kürzerer geeigneter Transportelemente, welche jedes für sich mit Abpreßwalzen versehen sind, zur Anwendung gelangen. Cu-Kunstfasern werden bereits vor der Absäuerung bzw. endgültigen Regeneration zur Cellulose geschnitten. (F. P. 797 391 vom 7/11. 1935, ausg. 25/4. 1936. D. Prior. 14/11. 1934.) SALZMANN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **George W. Rigby**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Fäden und Filmen aus Chitinverbindungen*. Durch Verseifen teilweise entacetyliertes Chitin wird in Form seiner Salze (ausführliche Auf-

zählung!) bzw. in Säuren gel. nach dem Trocken- bzw. Naßspinn- (oder Gieß-) verf. verarbeitet. — 161 (Teile) 6 Stdn. bei 115° mit 40%_{ig}. NaOH u. 2 Na-Salz verseiftes Chitin wird in 48 CH₃COOH u. 3981 W. gel. u. auf 90° w. Ni-Bänder vergossen. — Ein Fällbad für Kunstfasern hat z. B. folgende Zus.: 1000 W., 50 Na-Acetat, 20 NaOH u. 2 Na-Salz des H₂SO₄-Esters eines Gemisches von hochmolekularen Alkoholen (Badtemp. 70°). In weiteren Beispielen werden Chitinsalze der Phthal- u. Maleinsäure behandelt, sowie das Acetylieren, Verfestigen (mit 5%_{ig}. NaOH) u. Härten (HCHO) von Chitinsalzfilmen beschrieben. (A. P. 2 040 880 vom 21/6. 1934, ausg. 19/5. 1936.)

SALZMANN.

Du Pont Cellophane Co. Inc., New York, übert. von: **William Hale Charch**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Feuchtigkeitsbeständige Folien aus Cellulose oder deren Derivaten, Gelatine, Agar-Agar und dergleichen* für Verpackungszwecke, gek. durch einen Überzug aus z. B. 50,0 (Teilen) chinesisches Holzöl, 0,1 Co-Linoleat, 3,0 Paraffin u. 50,0 Toluol. Außer Paraffin, Ceresin oder Wachs erweist sich der Zusatz eines Kunstharzes aus mehrbas. Säure u. mehrwertigem Alkohol als vorteilhaft. (A. P. 2 022 490 vom 10/11. 1931, ausg. 26/11. 1935.)

SALZMANN.

Carl Hofmann, *Traité pratique de la fabrication du papier. Contribution à l'histoire de la papeterie en France.* Paris: Revue Les Alpes 1936. T. I: 20 fr.; T. II: 25 fr.; T. III: 22 fr.; T. IV: 20 fr.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Otto Ruff, *Gasausbrüche, insbesondere Kohlensäureausbrüche in Steinkohlengruben.*

Die in Steinkohlengruben befindlichen Gase werden unter Wärmcentw. in der Kohle gel. Adsorption u. Capillarkondensation spielen nur eine untergeordnete Rolle. Das Lösungsvermögen ist für CO₂ schon bei niederen Drucken erheblich u. geht bei hohen Drucken in einen prakt. konstanten Wert über. Die Löslichkeit für CH₄ ist ca. 2—3-mal so gering. Durch diese Lsg. erfolgt eine Quellung der Kohle mit bestimmtem Druck. Zwischen diesem Quellungsdruck u. dem Gebirgsdruck stellt sich ein Gleichgewicht ein. Vorläufige Messungen haben gezeigt, daß der CO₂-Quellungsdruck schon bei 5 at an den Gebirgsdruck schles. Flöze heranreicht. Die durch Verschiebung dieses Gleichgewichtes in Frage kommenden Ausbruchgefahren sind aber nicht groß. — Die Entgasung kompakter Kohlen an der Luft erfolgt langsam u. führt gelegentlich zum Zerfall der Kohle. Die Geschwindigkeit dieser Entgasung führt aber noch nicht zu einem Ausbruch. Als Umstände, die diese Geschwindigkeit erhöhen könnten, werden Festigkeit des Kohlegefüges, Druckgefälle zwischen dem Innern der Kohle u. dem Außenraum sowie Wrkkg. von Erschütterungen u. Schwingungen diskutiert. — Für jeden Gasausbruch ist die Bldg. von zerdrückter bzw. pulveriger Kohle das Primäre. Die Ursachen hierzu können sein 1. Gebirgsbewegungen, 2. Abrutschen stark geneigter Flözteile veranlaßt z. B. durch Schießarbeit in höher gelegenen Flözteilen, 3. Spannungsverschiebungen, die ein Zerdrücken zur Folge haben u. 4. Auftreten einer Biegeschwingung solcher Weite in Hangenden u. Liegenden durch Schießarbeit, daß der dazwischen liegende Flözteil durch Schlag zertrümmert oder ausbruchsbereit gemacht wird. Letzterer Fall wird durch Unterss. über einen Ausbruch in der Rubengrube bei Neurode behandelt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. III. 76—96. 1934.) A. HOFFMANN.

E. Hoffmann, *Untersuchungen über Gasbildung und Gasführung der Steinkohlen des Ruhrbezirks und deren Abhängigkeit von Inkohlungsgrad, petrographischer Gefügezusammensetzung und der Einwirkung hoher Drucke.* Verss. unter Tage u. im Laboratorium ergaben, daß der größte Teil des durch die Inkohlung gebildeten Gases bei den Ruhrkohlen entwichen ist. Die Gas- u. Fettkohlen haben jedoch einen ziemlich großen Rest zurückbehalten, dessen Hauptmenge bei der Kohlegewinnung leicht abgegeben wird. Die Ausgasung hängt nicht nur vom Inkohlungsgrad, sondern auch vom petrograph. Gefügebau ab. Ein geringer Teil des ursprünglichen Gases findet sich noch nach längerem Lagern der Kohlen. Dieses Gas wird nur schwer u. erst nach weitgehender Zerkleinerung abgegeben. Der Anteil ist bei den mageren Kohlen größer u. fester gebunden. Durch sehr hohe Drucke entsteht zusätzlich Gas. Diese Beobachtungen lassen sich leicht erklären, wenn beachtet wird, daß sich die Kohlen, im Gegensatz zum Graphit, in keinem End- sondern in einem metastabilen Zustand befinden. (Beih. zu „Angew. Chem.“ u. „Chem. Fabrik“ Nr. 24. 12 Seiten. 1936. [Ausz.: „Angew. Chem.“ 49. 740. 1936.] Bochum, Westfäl. Berggewerkschaftskasse.)

SCHUSTER.

V. Charrin, *Das Auftreten brennbarer Gase in Gesteinen*. Einteilung der Gesteine, die gasförmige KW-stoffe enthalten, in solche, die selbst derartige brennbare Gase abspalten können (feste Brennstoffe, Asphalte, bituminöser Schiefer usw.) u. in solche, die früher entstandene Gase zufällig enthalten (Tone, Erze usw.). Besprechung prakt. Beispiele u. der sie erklärenden Theorien. (J. Usines Gaz 60. 444—46. 5/10. 1936.)

SCHUSTER.

F. M. Shore, *Torf*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3945.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 663—65.)

PANGRITZ.

Je. W. Rakowski, **W. S. Posnjak**, **I. G. Steinman** und **A. W. Asjawtschik**, *Die Bitumina der Sapropel Weißrußlands*. Unters. des Bitumens aus Sapropelen der See- u. Moorlagerstätten Weißrußlands nach Extraktion mit A., Bzl., Aceton, A., Bzn., A.-Bzl. u. nochmalige Extraktion nach Behandeln der Rückstände mit HCl (nach GRÜN u. ULBRICH). Mittels A. gelingt nur eine teilweise Trennung des Bitumens in Wachs u. Harz. Besser gelingt dies durch Behandeln der Bzl.-Lsg. mit A-Kohle u. Ton, nach Vermischen der Adsorbentien mit etwas H₂SO₄. Unters. wurde die Oxydation des Sapropels mit HNO₃ auf dem W.-Bade. Das oxydierte Prod. wurde mit A.-Bzl. u. Bzl. extrahiert. Die Zunahme der Extraktmengen mit zunehmender Konz. der Säure (Maximum bei 10%_{ig}. HNO₃) dürfte auf die Zers. der Ca-Salze zurückzuführen sein; die Eigg. des Bitumens bleiben nämlich unverändert. Bei Anwendung noch stärkerer HNO₃ ändern sich die Eigg. der Extrakte. So hatte der Extrakt nach Vorbehandeln mit 10%_{ig}. HNO₃ die SZ. 56,1, F. 85—89° u. nach Behandeln mit 50%_{ig}. HNO₃ SZ. 162, F. 59—65°. Die Hauptmenge des Extraktes besteht auf Unverseifbarem (82,7%_{ig}. nach Behandeln mit 10%_{ig}., 70,2%_{ig}. nach Behandeln mit 40%_{ig}. HNO₃). Das Unverseifbare (nach Behandeln mit 10%_{ig}. HNO₃) enthält 75,93% C u. 11,18% H. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 6. 793—99. 1935.)

SCHÖNF.

Ju. A. Shemtschushnikov und **B. I. Gudshedshiani**, *Über einen Harzdiptobiolith in der Kohlenlagerstätte von Tkwiul*. Über eine Mattkohle, gekennzeichnet durch hohe Viscosität u. Härte, mit etwa 6—7% Vitrit. Im vertikalen Bruch der Kohle sind oval geformte Körper zu sehen, bestehend aus Harzeinschlüssen. Die Kohlen haben die D. 1,213—1,240 u. enthalten nur 3,14—6% H₂O. Der Aschengeh. beträgt 13,1—34,36%. Die Harzkohlen enthalten 2,16—4,13% S, 58,1—76,39% flüchtige Stoffe (in der organ. Substanz), 79,59—82% C u. 6,78—7,68% H (in der aschefreien Substanz), ferner 1,54—2,3% N u. 9,67—11,04% O. Die Kohlen bestehen ausschließlich aus Resten höherer Pflanzen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 6. 699—703. 1935.)

SCHÖNFELD.

William A. Pearl und **George Granger Brown**, *Gasexplosionen*. Für Gas-Luftgemische besteht eine Beziehung zwischen Entzündungstemp. u. der Geschwindigkeit des Druckanstiegs derart, daß eine krit. Temp. existiert, bei der der Druckanstieg mit einer Maximalgeschwindigkeit erfolgt. Vff. haben nun an Acetylen-, Bzl-, Butan-, CS₂-, Äthylen-, Methan-, Propan-, H₂-Luftgemischen in etwa 2000 Vers. diese Verhältnisse bei verschiedener Zus. der Gemische studiert. Jedes Verdünnungsmittel, wie Luft oder Brennstoff, setzt die krit. Temp. herauf. Auch die Zus. der Verbrennungsprod. beeinflußt die krit. Temp., u. zwar in fallendem Maße nach der Reihe CO₂, CO, N₂, O₂, W, H₂. Je höher das Verhältnis von C: H im Brennstoff ist, umso niedriger liegt die krit. Entzündungstemp. Bei KW-stoff-Gemischen steigt die krit. Entzündungstemp. bei Brennstoffüberschuß zunächst bis zu einem gewissen Überschuß stark, dann bedeutend schwächer. Bei H₂-Gemischen ist der Einfluß des Brennstoffüberschusses weit geringer. Bei Explosionen bei konst. Druck ist die Entzündungstemp. geringer als bei Explosionen bei konstantem Vol. Für die Motorpraxis ergibt sich hieraus, daß es zweckmäßig ist, einen überlasteten Motor so zu fahren, daß die Entzündungstemp. oberhalb der krit. Entzündungstemp. liegt, während sie bei nicht überlastetem Motor unterhalb der krit. Entzündungstemp. liegen soll. (Ind. Engng. Chem. 28. 1058—65. Sept. 1936. Ann Arbor, Mich., University of Michigan.)

J. SCHMIDT.

J. Breton, *Über die Explosion von Gasgemischen*. Mit Hilfe einer an die Arbeiten von MALLARD u. LE CHATELIER sich anlehrenden Methode werden die Explosionsgrenzen u. die Explosionsgeschwindigkeiten bei gewöhnlichem Druck photograph. verfolgt u. diese Werte sicherer als bisher bestimmt. H₂-O₂: Untere Explosionsgrenze (U) 15% H₂; obere Explosionsgrenze (O) 90% H₂. Die Explosionsgeschwindigkeit (V) steigt fast proportional mit dem H₂-Geh. von 1498 auf 3597 m/sec. — CO-O₂: U 38,0—38,3%; O bei H₂O Sättigung bei 17° 90%, bei über mit H₂SO₄ u. P₂O₅ getrockneten Gasen 83%. Bei einem Verhältnis 2 CO zu 1 O₂ stieg bei wachsendem

Feuchtigkeitsgeh. **V** auf 1738 m/sec bei 5,8% H₂O (Sättigung bei 35°). — CO-H₂(1:1)+O₂: **U** 17,2%; **O** 90%; **V** lag stets höher als die den **V**-Werten von **U** u. **O** entsprechenden Proportionalwerten **V**_{max} 2340 m/sec bei 85%. — H₂-Luft: **U** 18,3—18,8%; **O** 58,5 bis 59%; **V**-Kurve war analog CO-H₂+O₂; **V**_{max} 2145 m/sec bei 57—58%. Vermischt man H₂-O₂ steigend mit O₂ oder N₂, so liegen bei gleicher Menge des Zusatzgases die **V**-Werte bei O₂-Zusatz etwas höher, jedoch alle niedriger als bei 2 H₂+O₂. — CO-H₂(1:1)+Luft: **U** 18,9—19,1; **O** 58,4—58,7%; **V**_{max} 1825 m/sec bei 44,6%. — NH₃-O₂: **U** 25,0—25,4%; **O** 75,4—76,0%; **V** fällt von 2021 m/sec (**U**) auf 1910 (26,0%), um dann auf 2982 m/sec (**O**) zu steigen. — Propan-O₂: **U** 3,0—3,2%; **O** 36,9—37,0%; **V**_{max} 2640 m/sec bei 30%. — Isobutan-O₂: **U** 2,7—2,9%; **O** 31,3—31,4%; **V**_{max} 2600 m/sec bei 22%. — Acetylen-O₂: **U** 3,5—3,6%; **O** 92—93%. Die **V**-Kurve steigt von 1607 (**U**) auf 2920 (50%), um dann wieder auf ein Minimum von 1923 (90%) zu fallen u. dann wieder auf 2430 m/sec (**O**) zu steigen. — Acetylen-Luft: **U** 4,0—4,2%; **O** 50—51%. Die **V**-Kurve weist ebenfalls Maxima u. Minima auf, die aber weit schwächer ausgeprägt sind. Das erste Maximum entspricht der Verbrennung von 2 C₂H₂+3 O₂ zu 4 CO+2 H₂O. Das Minimum bei 90% ist durch C-Abscheidung bedingt. — A.-O₂: **U** 2,6—2,7%; **V**_{max} über 2500 bei 20—26%. — A.-Luft: **U** 2,7—2,8%; **O** 4,5—4,6%; **V**_{max} 1780 m/sec bei 4,1%. Bei H₂-O₂ (Luft) werden durch Druckerhöhung die Explosionsgrenzen erweitert. Ein Zusatz von H₂ zu CO+O₂ setzt die untere Explosionsgrenze stark herab. Der Zusatz eines Antiklopfmittels (Ethyfluid) setzte die **U** bei Isobutan-O₂ ebenfalls stark herab. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 11. 487—546. Mai/Juni 1936. Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chemie minerale.) J. SCH.

W. H. Young, H. L. Bennit und L. N. Plein, Koks und Nebenprodukte. (Vgl. hierzu **PLEIN** u. Mitarbeiter, C. 1936. I. 3945.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 581—624.)

PANGRITZ.

J. Malý, Über die Reaktivität des Ostrau-Karviner Kokes. Über einen kleinen Generator zur versuchsweisen Best. der Koksreaktivität. (Chem. Obzor. 11. 137—39. 1936.)

SCHÖNFELD.

I. A. Kopeliowitsch und Je. D. Kagan, Über die Rolle des Bitumens und der Restkohlen beim Prozeß der Koksbildung. Aus den bis zur beginnenden Erweichung vorgewärmten Kohlen läßt sich unter Druck mit Bzl. eine höhere Extraktausbeute erzielen (**GOFTMAN, KOPELIOWITSCH** u. **KAGAN**, C. 1935. I. 339). Die Unters. des Bitumens allein gestattet noch nicht, die Verkokungseigg. der Kohlen zu bestimmen, es wurden deshalb noch die Eigg. der extrahierten Kohlen (Restkohlen) untersucht. Die Kohlen mit höchstem Bitumengeh. zeigen auch die größte Fl. der plast. Schicht, die niedrigste Temp. der beginnenden Erweichung u. die breitesten Temp.-Intervalle der Plastizität. Bei sämtlichen Kohlen wurde eine Zunahme der Bzl.-Extrakte bei Extraktion der vorerwärmten Kohlen festgestellt; die Zunahme ist vor allem auf die Depolymerisation des Bitumens beim Vorerwärmen zurückzuführen. Die Zunahme an Bzl.-Extrakt war am größten bei niedriger Bitumenausbeute aus der ursprünglichen Kohle. Die Eigg. der plast. MM. der vorerhitzten Kohle u. die Ausbeuten an Bitumen ergeben einerseits eine starke Abnahme der Fließbarkeit bei höherem Extraktgeh. u. Fehlen derjenigen Beziehungen, welche sonst bei den Kohlen zu beobachten sind. Die therm. Vorbehandlung führt immer zu einer Zunahme des Geh. an festem Bitumen; diese Zunahme ist am größten, wenn die Temp. der therm. Vorbehandlung innerhalb der plast. Zone liegt. Die Backfähigkeit ist bei den ursprünglichen Kohlen meist größer als bei den therm. vorbehandelten. Die Rückstände der nach Vorerhitzen extrahierten Kohlen haben häufig eine Backfähigkeit = 0. Durch die therm. Vorbehandlung wird die Treibung der Kohlen beim Verkoken erhöht. Bei Vermischen der Restkohlen mit dem Bitumen werden die Verkokungseigg. am vollständigsten wieder hergestellt mit den therm. vorbehandelten Restkohlen. Es wurde versucht, die Benetzungseigg. der Restkohlen mit den Eigg. dieser Kohlen im Gemisch mit Bitumen in Beziehung zu bringen, u. zwar wurde im App. von **BURSTIN** u. **WINKLER** die Benetzungswärme mit Bzl. bestimmt; die Methode ergab auf 0,1—0,2 cal übereinstimmende Werte. Vor der Extraktion unterscheiden sich die Benetzungswärmen der Kohlen kaum voneinander. Das Vorerhitzen führt in der Regel zur Abnahme der Benetzungswärme. Nach Extraktion nimmt die Benetzungswärme bedeutend zu. Den größten Wert ergab eine Kohle, deren Verkokungseigg. nach Vermischen von Rückstandskohle u. Bitumen am vollsten reproduzierbar waren. Die Verkokungseigg. lassen sich besser wiederherstellen bei Vermischen der vorerhitzten Kohlen mit eigenem Bitumen als bei Anwendung der nicht vorbehandelten Restkohlen. Bei der Koksbgd. kommt den

Eigg. der bitumenfreien Kohlen mitunter weit größere Bedeutung zu als den Eigg. der Bitumina. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 6. 703—15. 1935.) SCHÖNFELD.

P. Michaelis, *Untersuchungen über die Feinreinigung des Steinkohlengases vom Naphthalin*. Methoden zur Feinreinigung des Gases von Naphthalin. Beeinflussung der Naphthalinbest. bei Anwendung des Tetralinverf. unter verschiedenen Drucken. Vergleichende Naphthalinbest. im Gas hinter der Bzl.-Anlage. Einfluß der Trockenreinigung. (Glückauf 72. 1102—07. 31/10. 1936. Herringen, Zeche de Wendel, Lab.) SCHUSTER.

R. Vondráček, *Theorie und Praxis der Kondensation von Steinkohlenteernebeln*. Über die Grundlagen der Reinigung von Leuchtgas von mitgerissenen Steinkohlenteerteilchen. (Plyn, Voda zdravotní Technika 16. 232—35. 1936.) SCHÖNFELD.

Shingo Andó, *Hochdruckhydrierung von Tieftemperaturteer*. V. Wirkung von einigen Molybdänkatalysatoren. (IV. vgl. C. 1936. II. 2647.) Alle Mo-Kontakte waren gut wirksam, am besten arbeitete Ammoniumthiomolybdat, daneben Ammoniummolybdat, jedoch gab das erstere etwas geringere Mengen Schweröl. Die Eigg. der Bznn. waren bei allen Kontakten gleich. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 278 B—280 B. Aug. 1936. Imperial Fuel Research Inst. [Nach engl. Ausz. ref.]) J. SCH.

N. W. Tschalow, *Die Ausbeuten an Methylalkohol bei der Vergasung von Holz*. Bei der Holzdest. im Gasegenerator sind die CH₃OH-Ausbeuten viel kleiner als bei der trockenen Dest. Sie betragen für Nadelholz 46—71%, für Birkenholz 55—72% der CH₃OH-Ausbeuten der trockenen Dest. Die CH₃OH-Ausbeute ist abhängig von der Arbeitsart u. wird hauptsächlich durch die „scheinbare Verweilzeit des Brennstoffes im Ofen“ u. die Höhe der Brennstoffschicht beeinflusst. Diese Faktoren entsprechen der Geschwindigkeit u. Temp. der Zers. bei der trockenen Dest., welche denselben Einfluß auf die CH₃OH-Ausbeute haben. Die Mindestausbeute an CH₃OH beträgt für Nadelholz 0,61%, für Birkenholz 1,31%. Die Mindestausbeuten sind zu erreichen in Gasegeneratoren ohne Schwelschacht, bei niedriger Brennstoffschicht in Generatoren A. V. G., bei einem Umsatz, der die scheinbare Verweilzeit des Brennstoffes im Generator auf 2—2,5 Stdn. (bei 30—35% H₂O im Brennstoff) verkürzt. Höchstaubeuten erhält man im A. V. G.-Generator bei hoher Brennstoffschicht u. einer Verweildauer von 3—3,5 Stdn. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyslennost] 5. Nr. 3. 8—14. März 1936.) SCHÖNFELD.

S. P. Nassakin, A. W. Gaag und W. S. Kaminski, *Trockendestillation von technischem Lignin*. Als Rohstoff diente Kieferholzlignin mit 10,3% l. in A.-Ä., 65,5% Lignin, 24,2% Cellulose u. a. Kohlenhydrate, 11,35% OCH₃. Bei der trockenen Dest. verhält sich das Prod. ähnlich wie Holz. Höchstaubeute an Essigsäure lieferte ein Lignin mit 10% H₂O-Geh. u. einer Acidität der wss. Schicht des Destillates von 4,43%. Die Ausbeute an CH₃OH u. Aceton war am größten bei der Dest. des Lignins mit 20% H₂O-Geh. u. Acidität des Destillates von 3,23%. Das Lignin ergibt (auf Trockensubstanz berechnet) 57% Kohle, 6,5% Teer, 1,2% Essigsäure, 0,45% CH₃OH, 0,2% Aceton, 23% Gas u. Verlust, Konz. des W. 4%. Die Dest. des Lignins mit überhitztem W.-Dampf ergab keine höheren Ausbeuten an fl. Prodd. der Dest. Die wss. Schicht des Lignindestillates enthält mehr HCO₂H im Verhältnis zur Essigsäure als das Destillatwasser der Holzdest. Die Gasausbeute u. der Heizwert des Gases sind bei der Lignindest. höher als bei der Holzdest. Der Ligninteer enthält größere Phenolmengen; der neutrale Teeranteil hat arom. Charakter. Die Kohle aus Lignin ist pulverig u. muß deshalb brikettiert werden. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyslennost] 5. Nr. 2. 11—16. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

A. G. White, G. R. Hopkins und H. A. Breakey, *Erdöl und Erdölprodukte*. (Vgl. hierzu HOPKINS, C. 1936. I. 4100.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 667—723.) PANGRITZ.

N. A. Orlow und Je. M. Tarassenkowa, *Umwandlung von Acetaldehyd in Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. BERL u. BIBESHEIMER, C. 1933. II. 2217.) *Modell einer Kohlehydrattheorie der Erdölbildung*. Unter der Einw. von Alkali kann aus Cellulose Milchsäure entstehen. Beim Erhitzen zers. sie sich zu Aldehyd u. HCO₂H. CH₃-CHO geht mit Alkali in Aldehydharze über. Dest. des Aldehydharzes mit Zn-Staub (oder die trockene Dest. allein) führte zu arom. KW-stoffen, unter denen Bzl., m- u. p-Äthyltoluol u. Methyl-naphthalin nachgewiesen wurden. Bei der Oxydation des Aldehydharzes mit HNO₃ wurden 5—6% Isophthalsäure, bei der alkal. Oxydationsschmelze Oxytoluylsäure u. ein Phenol, C₈H₁₀O, erhalten. Geht also die Umwandlung der Cellulose

nach BERL über Milchsäure u. $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$, so läßt sich das Auftreten von aromat. KW-stoffen in künstlichem Erdöl leicht erklären. Die Ggw. von aliphat. KW-stoffen in dem BERLSchen Erdöl wird auf Aldolkondensation zurückzuführen sein, mit nachfolgender Crotonisierung u. erschöpfender Hydrierung. Das Vorhandensein von Naphthenen im synthet. Erdöl kann auf Hydrierung der Aromaten u. Cyclisierung ungesätt. aliphat. Verbb. zurückgeführt werden. Die gleichen Prodd., welche BERL aus der Erdöl-Protosubstanz erhielt, konnten aus der aus $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ hergestellten Protosubstanz erhalten werden, wodurch die Vorstellung von der stufenweisen Umwandlung der Cellulose bei der Asphaltisation in Milchsäure u. $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die Kondensation von 390 g Paraldehyd mit 20 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. 50 ccm H_2O bei 300—330° ergab 250 g einer schwarzen teerigen M. neben 175 g W. u. 19,4 g Gas, welches neben 62% CO_2 , 21,04% H_2 , 2,14% C_nH_{2n} usw. enthielt. Das Harz hatte 87,02% C, 8,63% H, 4,35% O. In dem Harz wurden nachgewiesen, niedere Fettsäuren (bis Buttersäure), Crotonaldehyd (?), in der wss. Fl. Spuren von A. u. Prodd., welche die CANNIZZAROSche Rk. geben. Die Berginisierung des Harzes in Ggw. von MoS_3 u. Al_2O_3 bei 370—380° u. 100 at H_2 -Anfangsdruck ergab ein Prod. mit Erdölgeruch, fl., D_{15}^{15} 0,981; der O wurde gänzlich als H_2O abgespalten. 800 g Berginisat enthielten 130 g, Kp. 34—150° u. 340 g Öl vom Kp_{12} bis 220°. Der Rückstand war eine feste M. Die Fraktionen waren O-frei u. bestanden vorwiegend aus cycl. Verbb. In den Fraktionen bis 150° konnte Bzl., Toluol, Äthylbenzol u. p-Xylol identifiziert werden. In den höheren Fraktionen waren Naphthalin, Dimethylnaphthalin u. β -Methylnaphthalin enthalten. Der in H_2SO_4 unl. Teil der Leuchtölfraction 150—300° hatte naphthen. Charakter: D_{15}^{15} 0,844, $n_D^{20} = 1,4541$, C/H = 6,19. Der Rückstand über 300° war aromat. u. enthielt kein Paraffin. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 6. 715—23. Sept. 1935.) SCHÖNFELD.

A. L. Feigin und W. A. Butkova, Verbesserung der Antiklopf Eigenschaften von Benzin durch Spalten (Reforming). Aus Grosnybenzin wurden durch 2-std. Spaltung bei 450° 56% Fliegerbenzin, Octanzahl 70, erhalten. White spirit ergab nach 4-std. Spalten bis 63% Bzn. Baku-Lg. lieferte nach Spaltung ein Prod. mit einer wenig erhöhten Octanzahl. Aus Emba-Preßdestillat geiengt es, 32% Fliegerbenzin, Kp. bis 150°, Octanzahl 80, zu erhalten. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 1. 40—43.) SCHÖNFELD.

M. Cera, Die Nutzbarmachung gebrauchter Mineralöle. Überblick über die Bedeutung u. verschiedene Verff. der Altölaufarbeitung. (Quim. e Ind. 13. 153—57. Juli 1936.) R. K. MÜLLER.

J. W. Smith, Asphalt emulsionen. Beschreibung der Herst. von Standardtypen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 15. 306—08. Aug. 1936.) CONSOLATI.

A. van der Werth, Bitumendispersionen in der neueren deutschen Patentliteratur. Systemat. Überblick an Hand der Patentliteratur der letzten 15 Jahre. (Kolloid-Z. 70. 124—28. 1935. Berlin.) PANGRITZ.

A. van der Werth, Fortschritte in der Herstellung der Bitumendispersionen. Patentübersicht. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 35. 492. 1935. Berlin.) PANGRITZ.

Großjohann, Oberflächenbehandlungen von Straßen. Übersicht über moderne Methoden. (Bautechn. 14. 575—79. 11/9. 1936. Düsseldorf.) CONSOLATI.

W. Warren Howe, Oberflächenchemie und Asphaltstraßen. Betrachtungen unter besonderer Berücksichtigung der wss. Bitumenemulsionen. Mines Mag. 26. Nr. 8. 9—10. Aug. 1936.) CONSOLATI.

Fr. Joedicke, Die Anwendung der Betonfugenvergußmassen auf der Straße. Vorschläge für eine vorläufige Gebrauchsanweisung der Fugenvergußmassen. (Bitumen 6. 137—38. Juli 1936. Hamburg.) CONSOLATI.

G. N. Hodson, Pflasterstraßen. Über die Entwicklung des Pflasterstraßenbaues. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 472—74. 12/6. 1936.) CONSOLATI.

W. S. Mc Cabe, Ergebnisse der Ätzung von Illinois-Kohlen mit Chromschwefelsäure. Mkr. Prüfung von angeätzten Oberflächen an Kohlestücken. Vorteile vor der Unters. von Dünnschliffen. Ergebnisse an verschiedenen kennzeichnenden Kohlebestandteilen. (Fuel Sci. Pract. 15. 296—97. Okt. 1936. Urbana, Ill., State Geol. Survey.) SCHUSTER.

G. I. Deschaliß und N. M. Prosswinnina, Quantitative Bestimmung der Kohlenstoffmodifikationen Graphit und amorpher Kohlenstoff in Koks. Vff. beschreiben Vers. zur Trennung von C-Modifikationen in Koks durch Flotation des auf 0,41 mm gekörnten Koks mit verschiedenen Ölen (Anthracen-, Naphthalin-, Kreosotöl u. a.)

bei Temp. unter 20°. Der Graphit reichert sich dabei in den ersten Fraktionen an. Die einzelnen Fraktionen werden danach auf den Aschegeh., Entflammungspunkt, spezif. Widerstand u. elektr. Leitfähigkeit geprüft. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 746—48. Juni 1936. Charkow, Chem.-technol. Inst.) v. FÜNER.

W. S. Brown und J. H. Jones, *Die Bestimmung der Entzündungstemperatur von Koks*. Unters. des Einflusses der Größe des App. auf die Zündtemp. verschiedener Koks. Mit steigendem Durchmesser der Retorten sinkt der Zündpunkt. Mathemat. Darst. der Beziehungen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 81—86. 3/4. 1936. Newcastle-on-Tyne, ARMSTRONG College, Coal Survey Lab.) SCHUSTER.

František Coufalik, *Die Oclanzahl und ihre Anwendung zur Bestimmung der Delonations-eigenschaften von Treibmitteln*. Beschreibung der amerikan. C. F. R.-Methode. (Báňský Svět 15. 85—88. 1936.) SCHÖNFELD.

A. B. C. Licence, *Die Bestimmung des Verhältnisses Bitumen/Teer in Mischungen beider*. Es werden zwei colorimetr. Methoden beschrieben, u. zwar eine für Handvers., während die zweite eine quantitative Best. des Mischungsverhältnisses zuläßt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 487—88. 19/6. 1936.) CONSOLATI

J. Oberbach, *Die Kochprobe auf Haftfestigkeit nach Riedel und Weber und die Praxis*. Vf. kommt zu dem Schluß, daß das zu Teer u. Bitumen verschiedene Verh. des im Straßenbau verwendeten Gesteins entgegen der Ansicht von RIEDEL u. WEBER weniger auf dem chem. Charakter als auf gewissen mechan., krystallin. u. sonstigen Eig. der Gesteinsoberflächen beruht. Zum Studium der Wechselwrg. u. zur prakt. Auswahl empfiehlt sich die W.-Lagerungsprobe. Die Steine werden mit einem dünnen Bindemittelfilm überzogen u. unter W. bei gewöhnlicher Temp. beobachtet. (Teer u. Bitumen 34. 271—74. 287—91. Aug. 1936. Berlin.) CONSOLATI.

Cosmo Vacca, Bristol, Conn., und **Frank Holz**, Lillian, Ala., V. St. A., *Brikettierung von Kohle*. Kohlenstaub wird mit Melasse u. W. angerührt u. darauf bis zur Verdampfung des W. unter Umrühren erhitzt. Die mit einer klebrigen Schicht bedeckten Kohlekörner werden dann brikettiert u. die Preßlinge bei Temp. von 350—700° F verkott. (A. P. 2 040 609 vom 13/3. 1930, ausg. 12/5. 1936.) DERSIN.

Joseph de Marillac und Jean Sahnt, Frankreich, *Brikettierung von Kohle*. Man mischt die zerkleinerte Kohle mit einer zur Bindung ungenügenden Menge eines Bindemittels, z. B. Pech, u. trinkt dann die Preßlinge von außen mit einer größeren Menge des Bindemittels. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man bei der Herst. von Eierbriketts die Preßstempel mit fl. Pech besprüht, das bei dem hohen Druck in die Preßlinge eindringt. (F. P. 798 684 vom 4/12. 1935, ausg. 23/5. 1936. E. Prior. 21/12. 1934.) DERSIN.

Heinrich Koppers Industrie-ele Maatschappij N. V., Holland, *Brikettierung von Steinkohle*. Man zerkleinert fette, schm. Steinkohle u. brikettiert sie in Form von Eierbriketten mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln. Die fertigen Brikette werden darauf in einem Strom oxydierender Gase erhitzt, um die backenden Eigg. der Kohle herabzusetzen, u. schließlich durch Erhitzen in Abwesenheit von Luft gehärtet. (F. P. 797 763 vom 16/11. 1935, ausg. 4/5. 1936. D. Prior. 16/11. 1934.) DERSIN.

Koppers Co. of Delaware, V. St. A., *Brikettierung von Steinkohle*. Steinkohle mit weniger als 20% an flüchtigen Bestandteilen wird fein gepulvert u. bei etwa 200° mit oxydierenden Gasen behandelt, um ihre backenden Eigg. herabzusetzen. Etwa $\frac{3}{4}$ der so behandelten Kohle werden mit $\frac{1}{4}$ der Originalkohle u. 7% geschmolzenen Pechs gemischt u. brikettiert. Die Preßlinge werden dann bei 600—700° etwa 2 bis 5 Stdn. lang verkott, bis sie etwa nur noch 25% der vorher vorhanden gewesen flüchtigen Bestandteile enthalten. Man erhält harte Brikette von hoher Dichte u. Bruchfestigkeit. (F. P. 798 009 vom 20/11. 1935, ausg. 8/5. 1936. A. Prior. 21/11. 1934.) DERSIN.

Arthur A. Roberts und John Edward Hackford, London, *Verkokung von Kohle*. Der zu verkokenden Kohle sollen weniger als 2% Calcium- oder Natriumborat mit oder ohne Zusatz von NaCl, KCl, Na₂SO₄, Na₂HPO₄ zugesetzt werden, worauf die Verkokung bei 1050—1200° erfolgt. Die Alkaliverbb. finden sich größtenteils im Destillat wieder, während die Borate im Koks verbleiben u. hier eine Erhöhung der Härte bei gleichzeitiger Herabsetzung der Entzündungstemp. bewirken. Auch die Sinterung der Asche wird erhöht. (E. PP. 446 412, 446 616, 446 617 vom 26/7. u. 4/10. 1934, 16/4., 1/6. u. 3/7. 1935, ausg. 28/5. 1936.) DERSIN.

G. N. Dimitrijew, U. S. S. R., *Gewinnung von metallurgischem Koks*. Eine Mischung aus Pech oder Teer u. Erz- oder Schlackenstaub wird in üblicher Weise verkocht. (Russ. P. 47 277 vom 7/12. 1935, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

Semet-Solvay Engineering Corp., übert. von: **Reginald P. Oliveros**, New York N. Y., V. St. A., *Wassergaserzeugung*. Rohöl wird auf das h. Brennstoffbett aufgegeben. Die entstehenden Dämpfe werden zusammen mit W.-Dampf durch das Brennstoffbett hindurchgeführt. Die Einführung des Öles erfolgt dabei während des ersten Teiles des Kreislaufes der Öl- u. Dampfzuführung unter entsprechendem Hindurchleiten einer Dampfmenge je Min., die geringer ist als die n. Dampfmenge je Min., die durch das h. Brennstoffbett hindurchgeleitet wird, während im zweiten Teil des Kreislaufes die Dampfmenge je Min. beträchtlich größer ist als die n. Dampfmenge, die durch das Brennstoffbett geleitet wird. Das Heißblasen des Brennstoffes erfolgt üblicherweise mittels Luft. (Can. P. 355 666 vom 24/12. 1934, ausg. 28/1. 1936. A. Prior. 5/1. 1934.) HAUSWALD.

Akciová Společnost dříve Škodovy Zavody v Plzni, Praha (Akt.-Ges. vorm. **Skoda-Werke in Pilsen, Prag**), *Herstellung eines wasserstoffreichen Gases* durch W.-Dampfzeru. u. aus Dest.-Gasen im Überhitzer u. Generator nach dem Wechselverf., dad. gek., daß man period. teerhaltiges Dest.-Gas aus Kohle in den Überhitzer einführt u. mit stark überhitztem Dampf vermengt. Das stark überhitzte Gemisch wird dann in den unteren Teil des mit glühendem Koks gefüllten Generators eingeführt, in welchem es sich in ein H₂-reiches Gas zers. u. dann wieder durch die Mitte der Retorte hindurchgeleitet wird, wobei es einen Teil seiner Wärme an das Brennmaterial abgibt. Vorr. (Tschechosl. P. 50 853 vom 24/9. 1932, ausg. 25/3. 1935.) KAUTZ.

Physical Chemistry Research Cy., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **George Francis Michot-Dupont**, Vincennes, Frankreich, *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe* aus einer Mischung von Wassergas u. Destillationsgas. Das Gemisch, dem zusätzlich H₂ zugefügt wird, wird in h. Zustande einem elektrost. Feld, das durch 80 000—100 000 V erzeugt wird, u. einer UV-Bestrahlung ausgesetzt. (A. P. 2 083 914 vom 5/7. 1929, ausg. 17/3. 1936. Belg. Prior. 4/6. 1939.) HAUSWALD.

Gas Light & Coke Comp., **Harold Hollings, Roland Hall Griffith** und **Robert Nigel Reserford Dalrymple Bruce**, London, *Gasreinigung*. Zwecks Entfernung von CO₂ u. CS₂ wird das Kohlegas im Gegenstrom mit einer Waschölmenge von 4 l je cbm Gas behandelt. Aus dem Öl wird zunächst die CO₂ entfernt, z. B. mittels Alkalimetallcarbonaten, wss. Lsgg. von *Triäthanolamin*. (Diese Lsgg. werden in üblicher Weise nach ihrer Wiederbelebung im Kreislauf verwendet.) Anschließend wird das Waschöl mit einer geringen Menge von 90—95⁰/₁₀₀ g. CH₃OH, dem 5⁰/₁₀₀ an Gewicht an Na₂CO₃ zugesetzt sind, behandelt, um CS₂ zu entfernen. Nach einer Nachwaschung des Öles mit W. wird dieses im Kreislauf der Gaswäsche zugeführt. (E. P. 452 167 vom 30/4. 1935, ausg. 17/9. 1936.) HAUSWALD.

Rudolf Lessing, London, *Reinigung schwefeldioxydhaltiger Gase*, die im Gegenstrom mit wss. Lsgg. gewaschen werden. Um die Bldg. von Ndd. von CaSO₄·2 H₂O an den Füllkörpern des Waschturms zu verhindern, werden diese von Zeit zu Zeit mit W. gewaschen; außerdem wird ein großer Überschuß von CaSO₄·2 H₂O als Suspension in der Waschl. aufrechterhalten, mindestens 5⁰/₁₀₀. Aus dem Kreisstrom wird eine Menge fester Stoffe als entsprechende Suspension entfernt u. der Waschl. Ca(OH)₂ oder CaCO₃ zugefügt. Die umlaufende Waschmenge stellt eine gesätt. Lsg. von CaSO₄ in W. dar. Auf 200 Teile CaSO₄ je 100 000 Teile Waschl. kommen 200 Teile CaCO₃ u. etwa 5000 Teile CaSO₄·2 H₂O. Kleine Mengen Ca(CO₃)₂, CaSO₃ u. Ca(HSO₃)₂ befinden sich in der umlaufenden Fl.; ihre Menge soll jedoch nicht 20 Teile je 100 000 Teile Waschl. übersteigen. Wenn diese Grenze überschritten wird, wird eine entsprechende Menge CaCO₃ zugefügt. Die Zufuhr von CaCO₃ erfolgt nach der Oxydation des in der Waschl. gebildeten CaSO₃. (E. P. 800 083 vom 17/3. 1934, ausg. 26/6. 1936. E. Prior. 17/3., 14/6. 1933 u. 15/1. 1934.) HAUSWALD.

S. W. Ponjakin, U. S. S. R., *Entfernen von Naphthalin aus Gasleitungen*. In den Gasleitungen der Koks- u. Gasfabrikation scheidet sich im Laufe der Zeit Naphthalin an den Wandungen ab. Zwecks Entfernung des letzteren werden durch die Gasleitungen h. naphthalinfreie Koksofengase geleitet, bis die Gase mit Naphthalin gesätt. sind. (Russ. P. 47 772 vom 2/2. 1936, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Ges. für Linde's Eismaschinen Akt.-Ges., Höllriegelskreuth b. München, *Reinigung von Rohbenzol*. Die Herst. von sehr reinem Bzl. in einer einzigen Kühlstufe u. unter Fortfall komplizierter Apparaturen ist dad. gek., — 1. daß die durch Abkühlung

erhaltene Krystallmasse zunächst durch mechan. Mittel weitgehend von der Mutterlauge befreit, hierauf mit einer sehr geringen Menge eines Waschmittels behandelt u. anschließend durch Zufügen einer Hilfsfl. geschmolzen wird u. die Gefrierkälte auf das Kältemittel oder auf Rohbz. übertragen wird. — 2. daß die Waschfl. durch Aufwärmen der Krystallmasse bis nahe an den Bzl.-F. erzeugt wird. — 3. daß das entstandene fl. Gemisch aus reinem Bzl. u. Hilfsfl. mit dem Rohbz. oder dem Kühlmittel in Wärmeaustausch gebracht u. die vorher abgeschiedene k. Mutterlauge zur weiteren Vorkühlung des Rohbenzols verwendet wird. — 4. daß die Krystallisation von reinem Bzl. in einem Arbeitsgang mit der Abscheidung des Rohbenzols aus dem Bzl. enthaltenden Gas durch Kühlung erfolgt. — 5. daß bei Abscheidung des Bzl. aus Gasen durch Tiefkühlung unter Kälteerzeugung mittels Expansion unter Leistung äußerer Arbeit, z. B. nach Pat. 511567, die zur Reinigung des gewonnenen Rohbenzols erforderliche Kälte dem komprimierten Gas kurz vor Eintritt in die Expansionsmaschine entzogen wird. — 6. daß als kalteübertragende Fl. reines Bzl., W. oder W.-A.-Gemische verwendet werden, die in feinverteilter Form auf die Krystallmasse aufgebracht werden. — 7. daß die Kälte des festen reinen Bzl. auf Bzn. übertragen wird u. hierbei als Motorenbetriebsstoff geeignete Bzn.-Bzl.-Gemische hergestellt werden. — Für die Trennung der Krystallmasse von der Mutterlauge dient eine geschlossene Zentrifuge, die so groß ist, daß sie sowohl die bei jeder Zentrifugierung anfallende reine Bzl.-Menge in geschmolzenem Zustand als auch die zur Erwärmung u. Schmelzung dieser reinen Bzl.-Menge erforderliche Menge an kalteübertragender Fl. aufnehmen kann. (D. R. P. 622 727 Kl. 12o vom 14/5. 1931, ausg. 5/12. 1935.)
PROBST.

Ges. für Linde's Eismaschinen Akt.-Ges. Paul Schuftan, Höllriegelskreuth b. München, Reinigung von Rohbenzol. Die Reinigung wird mit einer Rektifikationsbehandlung verknüpft, die dad. gek. ist, daß — 1. aus den bei dem Krystallisationsprozeß erhaltenen Fraktionen bestimmte Verunreinigungen durch Rektifikation abgetrennt werden, indem die Mutterlauge in einen die Hydrobenzole enthaltenden, bis 78° sd. Vorlauf, eine Bzl.- u. eine Toluolfraction zerlegt wird, während aus dem Krystallbenzol die im wesentlichen aus Furan u. Pyrrol bestehenden Verunreinigungen als geringer Vor- u. Nachlauf abdest. werden, — 2. die aus der Mutterlauge abdest. Bzl.-Fraktion wieder in den Ausfrierprozeß zurückgeführt wird, indem man sie dem zu verarbeitenden Rohbenzol beimischt, — 3. das rektifizierte Krystallbenzol mit der aus der Mutterlauge abgetrennten Toluolfraction in den anfallenden Mengenteilen gemischt wird, — 4. das rektifizierte Krystallbenzol oder die Toluolfraction mit Oxydationsmitteln oder Hydrierungsmitteln, insbesondere durch Waschung der Dämpfe der bezeichneten Fraktionen mit Permanganatlsgg., nachbehandelt werden, — 5. als Ausgangsmaterial ein von den höher als 120° sd. Anteilen befreites Rohbenzol verwendet wird. — 6. daß die bei der Krystallisation u. Rektifikation entstehenden Abfallfraktionen, die die ungesätt. KW-stoffe u. S-Verbb. in sehr hoher Konz. enthalten, unter Druck u. bei erhöhter Temp. mit H₂ behandelt werden. (D. R. P. 623 337 Kl. 12o vom 23/1. 1932, ausg. 18/12. 1935. Zus. zu D. R. P. 622 727; vgl. vorst. Ref.)
PROBST.

Alfred William Grey und Frank Ivan Grey, Australien, Aufbereitung von Ölschiefer. Ölschiefer wird zunächst genügend pulverisiert. Auf 1 Teil fester M. gibt man 2—3 Teile W. Zu dieser Trübe wird eine Menge Öl durch innige Mischung zugesetzt, um die ölhaltigen Bestandteile zu umhüllen. Als Aktivator verwendet man Kresylsäure. In einer geänderten Ausldg. der Schaumschwimmaufbereitungsmaschine, die ein Rührwerk enthält, wird eine geringe Menge Luft am Boden eingeführt, wodurch ein Aufschwimmen der ölhaltigen Bestandteile erfolgt. Während z. B. „Tasmanit“ mit einem Aschegeh. von 79% eine Ölausbeute von 106 l je Tonne bei der üblichen Verarbeitung in Retorten ergibt, werden die beim vorgeschlagenen Verf. erhaltenen Rohkonzentrate 500 l je Tonne ergeben, wobei der Aschegeh. auf 40% verringert wird. Durch eine weitere Behandlung des Rohkonzentrats, dem W. wie zuvor u. Na₂SiO₃ zugefügt wird, in der Schwimrzelle, erhält man ein Konzentrat, das nur noch 15% Asche enthält u. bei der Retortenbehandlung 760 l je Tonne ergibt. (Aust. P. 225 56/1935 vom 9/5. 1935, ausg. 4/6. 1936.)
HAUSWALD.

P. A. Rebinder und N. A. Kalinowskaja, U. S. S. R., Verminderung der Härte von Gesteinsarten beim Bohren. Das Bohren erfolgt unter Anwendung von W., dem Kohlenhydrate, z. B. Zucker, oder Elektrolyte, wie NaCl u. MgCl₂, in einer Menge von 0,1—1% zugesetzt sind. (Russ. P. 45 576 vom 25/2. 1934, ausg. 31/1. 1936.) RICHTER.

Gulf Research & Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Eugene E. Ayres**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Abriegelung von Erdölbohrlöchern gegen Wasser*. Um ein Eindringen von W. in Erdölbohrlöcher zu verhindern, preßt man CO₂ unter hohem Druck in das Bohrloch. Diese setzt sich mit dem Kalk des umgebenden Gesteins u. W. zu l. Bicarbonat um. Darauf entspannt man den noch gasförmig verbliebenen Rest der CO₂, wodurch das Bicarbonat zerfällt u. die Poren des Gesteins verstopft. Enthält das Gestein zu wenig Kalk, gibt man eine Lsg. von CaHCO₃ in das Bohrloch. Enthält das Gestein viel Chlorid, so wird nach dem Entspannen der CO₂ eine NH₃-Lsg. in das Bohrloch gepumpt, um die gel. Ca-Salze auszufällen. (A. P. 2 029 649 vom 5/12. 1934, ausg. 4/2. 1936.) J. SCHMIDT.

Continental Oil Co., übert. von: **Ronald Van Auken Mills**, Ponca City, Okla., V. St. A., *Erhöhung der Produktionsfähigkeit von Erdölbohrlöchern*. Diese werden nach-einander mit Säure, Öl u. Alkali beschickt. Diese Stoffe breiten sich dann unter dem Beschickungsdruck im Gestein in Form von konzentr. Ringen aus, die immer dünner werden u. schließlich eine Rk. zwischen Säure u. Alkali ermöglichen, wodurch Wärme u. gegebenenfalls Gase frei werden, die dann die Produktion an Öl fördern. (A. P. 2 001 350 vom 20/4. 1934, ausg. 14/5. 1935.) J. SCHMIDT.

S. G. Sussmanowitsch, U. S. S. R., *Gewinnung von sublimiertem Jod aus Bohrwässern*. Die in üblicher Weise aus den Bohrwässern erhaltenen alkal. Jodlsgg. werden von den Naphthensäuren befreit u. nach Zusatz von Mineralsäuren im Vakuum unter Durchleiten von Luft auf etwa 100° erhitzt. Die Joddämpfe werden in üblicher Weise in einem Kühler kondensiert u. vom W. abgetrennt. (Russ. P. 47 289 vom 19/1. 1936, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

L. S. Katzelsson und **K. S. Ogarkow**, U. S. S. R., *Reinigung von aus Bohrwässern gewonnenem rohen Jod*. Das rohe J wird mit CaO vermischt u. erhitzt. Die übergehenden J-Dämpfe werden über ein mit H₂SO₄ getränktes Koksfilter geleitet. (Russ. P. 47 290 vom 27/1. 1936, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Harold Jay Robertson**, Tulsa, Okla., V. St. A., *Brechen von Erdölemulsionen*. Als Demulgierungsmittel wird ein Gemisch aus Seife, insbesondere *Ammoniumricinoleat*, u. Additionsverb. von KHSO₃ mit Aldehyden oder Ketonen, wie *Butylaldehyd*, *Crotonaldehyd*, *Aldol*, *Benzaldehyd*, *Furfural*, *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Methylisobutylketon*, verwendet. Besonders geeignet ist ein Gemisch aus 11,1% *Furfural-KHSO₃*, 50,4% *Ricinusölsäure*, 8,9% NH₃ (26° B_é) u. 29,6% *Ricinusöl*. (A. P. 2 051 226 vom 12/12. 1934, ausg. 18/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Truman B. Wayne, Houston, Tex., V. St. A., *Zerstören von Emulsionen*. Als Demulgierungsmittel werden Kondensationsprodd. von cycl. Sulfonsäuren mit Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylaminen verwendet. Die cycl. Sulfosäuren werden durch Sulfonierung von *Naphthalin*, *Anthracen*, deren Hydrierungs-, Chlorierungs- oder Alkylierungsprodd., z. B. mit Hilfe von Chlorsulfonsäure, erhalten. Auch Sulfurierungsprodd. der entsprechenden Oxyverb. oder von *Pyridin* oder *Chinolin* können als Ausgangsstoffe für die Kondensation dienen. Als Amine sind insbesondere die mit 3 oder mehr C-Atomen geeignet. Bei den Aralkylaminen soll die Aminogruppe in der aliph. Seitenkette enthalten sein. Die Kondensationsprodd. sind wirksamer als die Alkalisalze der entsprechenden Sulfonsäuren. (A. PP. 2 050 639 u. 2 050 640 vom 7/7. 1930, ausg. 11/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Pennsylvania Petroleum Research Corp., übert. von: **Merrell R. Fenske** und **Wilbert B. McCluer**, State College, Pa., V. St. A., *Behandlung von Mineralölen mit Fällungs- oder Lösungsmitteln*. Um aus Mineralölen unerwünschte Stoffe, z. B. Asphalte, Aromaten oder Naphthene mit Lösungsm. herauszulösen oder zu fällen, werden sie in mehreren Stufen in Gegenstromkolonnen extrahiert, die nach Art der Rohrkühler gebaut sind, wobei die Behandlung der Öle mit dem Lösungs- oder Fällungsmittel in den mit Füllkörpern beschickten Rohren erfolgt, während der Raum um den Rohren mit einem Kühl- oder Heizmittel zwecks Regelung der Temp. beschickt wird. In den einzelnen Stufen kann frisches Öl mit den gewonnenen Extrakten oder auch bereits extrahiertes Öl mit neuem Lösungsm. behandelt werden. Die Kühl- oder Heizräume können auch unterteilt sein, so daß die Temp. innerhalb jeder einzelnen Kolonne steigend oder fallend gewählt werden kann. (A. P. 2 052 971 vom 13/11. 1933, ausg. 1/9. 1936.) J. SCHMIDT.

California Spray-Chemical Corp., Berkeley, übert. von: **William Hunter Volck**, Watsonville, Cal., V. St. A., *Herstellung von Mineralölen mit hohem Gehalt an gesättigten*

Kohlenwasserstoffen. Man extrahiert Mineralöle mit Aceton, dem eine geringe Menge (etwa 7%) NH_3 als konz. wss. Lsg. zugegeben ist, bei Temp. zwischen 0 u. 40°, wobei vorwiegend die ungesätt. KW-stoffe in Lsg. gehen. (A. P. 2 047 755 vom 14/10. 1933, ausg. 14/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Ernest A. Ocon, New York, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren.* Mineralöl wird zunächst schnell verdampft u. bei 850—900° u. 7—21 at unter Zusatz von hochüberhitztem W.-Dampf weniger als 3 Sek. gespalten (in Rohren aus einer Pd-Mo-Cr-Ni-Legierung), darauf in einer 2. Spaltzone bei etwa 550° etwas länger in Rohren aus Cr-Ni-Fe-Legierung, die eine Hydrierung katalysiert, weiter aufgespalten, dann in eine Mischkammer mit Spaltprodd. aus Rücklaufölen unter Zusatz von entschwefelnden Stoffen, wie alkoh. Lsg. von Natriumplumbit, Pb-Acetat, oder von W-Mo-Fe als Katalysator vermischt. Aus den Rk.-Dämpfen wird nach Abscheidung der schwersten Anteile ein Rücklauföl gewonnen, das getrennt vom Ausgangsöl, jedoch in analoger Weise wie dieses gespalten u. in die Mischkammer eingeführt wird. Es werden 70 bis 85% Bzn. mit einer Octanzahl von 70—80 erhalten. (A. P. 2 052 148 vom 27/12. 1933, ausg. 25/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Ernest A. Ocon, New York, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren.* Rohöl wird zunächst in einem Verdampfer (A) unter Erhitzung auf 200—370° in Bzn., Zwischenkondensat (I) u. Rücklauföl (II) unter Zugabe von Entschwefelungsmittel, wie Alkalihypochlorit, HNO_2 , AlCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$, NH_3 , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4Cl , zerlegt. II wird unter Zugabe von H_2O oder H_2 , dann in Ggw. von hydrierenden Katalysatoren, wie Cr-Ni-Fe-Legierungen oder Verbb. von Mo, Ta u. Mg; Mo, Ca u. Co; Cr, Mo u. Co; Al, Ni, Mo u. Cr — bei 425—480° u. 25—100 at gespalten u. in einer Rk.-Kammer (B) mit den gleichen Entschwefelungsmitteln wie in A behandelt. Darauf werden die Rk.-Prodd. in einem 2. Verdampfer in Dämpfe u. Rückstand zerlegt, wobei die in diesem Verdampfer aufsteigenden Dämpfe über Adsorptionsmitteln, wie Silicagel, Fullererde, A-Kohle, die mit Oxyden oder Sulfiden von V, Ta, Cr, Ni, Ti, Zn, U, Pb, Fe, Sn, evtl. außerdem mit Ag, MgO imprägniert sein können, behandelt werden. Darauf werden die Dämpfe in einer Fraktionierkolonne in Bzn. u. Rücklauföl (III) zerlegt. In diese Kolonne wird auch das Zwischenkondensat (II) aus A eingeführt. III wird unter Zusatz von H_2O u. in Ggw. von feinverteiltem Fe oder Hydriden von Ca, Na, Zn, Al, Mg, Fe, oder Metallen, wie Cr, Ni, V, Ta oder MoO_3 , bei 535—650° gespalten u. in die Rk.-Kammer (B) eingeleitet. (A. P. 2 052 721 vom 3/8. 1935, ausg. 1/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacob Benjamin Heid**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren.* Mineralöl wird zunächst auf etwa 285° vorgewärmt, dann in einen Spaltkessel eingeleitet, der mit zwei Rohrsätzen derart verbunden ist, daß sich ein Fl.- u. ein Dampfkreislauf herausbildet. Im Fl.-Kreislauf wird eine Temp. von etwa 460° u. im Dampfkreislauf von etwa 510° aufrechterhalten. Die verdampfenden Spaltprodd. gelangen aus dem Dampfkreislauf in die Fraktionierkolonne, aus der ein Rücklaufkondensat wieder in den Spaltkessel zurückgeleitet wird. Aus dem Fl.-Kreislauf wird ein Spaltückstand abgezogen. (A. P. 2 047 779 vom 29/3. 1934, ausg. 14/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Donelly Process Corp., Chicago, Ill., übert. von: **Joseph F. Donelly**, Lemont, Ill. V. St. A., *Spaltverfahren.* Eine Gasölfraction wird gelinde bei 440—500° u. 7—70 at gespalten u. aus den Spaltprodd. werden eine Fraktion unter 330° sd. u. eine darüber sd. Fraktion gewonnen. Die tiefer sd. Fraktion wird durch Dampfphasenspaltung auf hochklopffestes Bzn. aufgearbeitet. Die höhersd. wird mit den h. Prodd. aus der Dampfphasenspaltung vermischt u. bei 500—650° gespalten. Die Prodd. aus dieser Spaltzone werden in einem Abscheider in Dämpfe u. Rückstand getrennt. Die Dämpfe werden fraktioniert in Bzn. u. eine Gasölfraction, die als Ausgangsmaterial für die 1. Verf.-Stufe verwendet wird. Als Frischöl werden dem System getoppte Rohöle in die zuletztgenannte Spaltzone zugeführt. (A. P. 2 052 340 vom 15/3. 1935, ausg. 25/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Whitning, übert. von: **Robert F. Ruthruff**, Hammond, Ind., V. St. A., *Spaltverfahren.* Rohöl wird zunächst auf einen Rückstand von etwa der D. 0,8927 abgetrieben. Die Dämpfe werden in Bzn. u. Rückflußkondensat (A) zerlegt. Der Rückstand wird bei 440—510° u. etwa 30 at gespalten, die Spaltprodd. werden in eine Verkokungszone eingeleitet, u. die aus dieser entweichenden Dämpfe werden in eine geringe Menge Teer, der dem oben genannten Rückstand wieder beigegeben wird, ein Zwischenkondensat (B) u. Bzn. fraktioniert. A u. B werden in der Dampfphase oberhalb 450° u. höheren Drucken als in der 1. Spaltzone gespalten,

die Spaltprodd. werden fraktioniert, wobei ein schweres Kondensat mit dem oben genannten Rückstand weiterverarbeitet wird, während die restlichen Dämpfe den Dämpfen aus der Verkokszone zugemischt werden. (A. P. 2 052 518 vom 4/8. 1930, ausg. 25/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: **Pike H. Sullivan**, New Rochelle, und **Harold V. Atwell**, White Plains, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Erdöl wird zunächst auf Spalttemp. erhitzt u. dann mit einer Paste von $AlCl_3$ mit Öl in einer Mischzone vermischt. Das Gemisch wird in eine Spaltzone eingeführt, die Dämpfe aus dieser werden einem Verdampfer zwecks Abscheidung der schwersten Anteile u. des Katalysators zugeleitet u. die verbleibenden Dämpfe in einer Fraktionierkolonne in Rückstand, der zur Heizzone für das Frischöl gelangt, Zwischenkondensate, die in die Mischzone zurückgeleitet werden, u. Bzn.-Dämpfe zerlegt. In die Mischzone werden als Wärmeträger noch h. Gase, z. B. Spaltgase, eingeleitet. (A. P. 2 050 025 vom 29/3. 1933, ausg. 4/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, übert. von: **Percival C. Keith jr.**, Peapack, N. J., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in einer Heizzone bei etwa 450° unter etwa 15 at gelinde gespalten (8—15% Bzn.-Bldg.). Die Spaltprodd. werden unter Entspannung in einen Verdampfer eingeführt, in dem eine Auftrennung in Rückstand, der abgezogen wird, schweres Zwischenkondensat, das mit dem Frischöl vermischt wieder der 1. Erhitzungszone zugeleitet wird, leichtes Zwischenkondensat u. Dämpfe, die beide einer Fraktionierzone zugeleitet werden, stattfindet. Rückstandsöl aus der Fraktionierzone wird bei etwa 510° u. 52 at erneut gespalten. Die Spaltprodd. werden nach Passieren einer Rk.-Kammer in die oben genannte Verdampfungszone eingeleitet. (A. P. 2 050 847 vom 17/1. 1934, ausg. 11/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: **Harold V. Atwell**, White Plains, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Gasöl wird zunächst bei 460 — 530° u. etwa 114 at in einer Erhitzerschleife u. einer Spaltkammer gespalten, darauf in einem Verdampfer unter Entspannung auf etwa 14 at in Rückstand u. Dämpfe zerlegt, u. die Dämpfe werden in einem Fraktionierturm in Bzn. u. Rücklauföl aufgearbeitet. Das Rücklauföl wird dem Frischöl vor Eintritt in die Erhitzerschleife zugesetzt. Die Menge des Rücklauföles soll hierbei etwa 50% des Frischöles betragen. Der in der Spaltzone erreichte Druck soll zu $\frac{2}{3}$ vom Frischöl u. zu $\frac{1}{3}$ vom Rücklauföl erzeugt werden. (A. P. 2 053 213 vom 10/6. 1933, ausg. 1/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Justin F. Wait, New York, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöle werden schnell in einer Rohrschleife auf Spalttemp. erhitzt, wobei ein Teil des Öles in Dampf-Form übergehen soll, der dann in einer besonderen Scheidekammer abgetrennt wird. Diese Dämpfe werden dann unter Zumischung von h. reaktionsfähigen Spaltgasen (aus einem anderen Spaltprozeß) in einer Mischzone einer geringen oxydierenden Behandlung mit Luft über Metallen oder Metalloxyden unterworfen. Die gasförmigen Rk.-Prodd. gelangen darauf in eine Raffinationszelle, in der sie bei 300 — 500° mit geschmolzenem Alkalimetall raffiniert werden. Anschließend werden die Dämpfe wie üblich fraktioniert. (A. P. 2 052 812 vom 18/5. 1933, ausg. 1/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Justin F. Wait, New York, N. Y., V. St. A., *Raffinierende Spaltung von Mineralölen*. Diese werden zunächst einer milden Oxydation mit Luft unter Zusatz von *Dinitrobenzol* bei 150 — 200° , dann mit Alkalimetall (Na, K, Ca, Al) bei 200 — 300° unterworfen, darauf unter Druck in Ggw. von Alkalimetall bei etwa 400° gespalten u. in Dämpfe, die nochmals in der Dampfphase bei 400° mit Alkalimetall behandelt werden, u. Rückstand getrennt. Der Rückstand wird bei etwa 300 — 250° einer Behandlung mit Fullererde unterzogen u. darauf im Vakuum (< 5 mm Hg) auf Schmieröl dest. Die anfallenden Benzine sind von guter Farbe u. Harzbeständigkeit. (A. P. 2 050 772 vom 15/5. 1933, ausg. 11/8. 1936.) J. SCHMIDT.

L. Sonneborn Sons, Inc., Del., übert. von: **Leo Liberthson**, New York, N. Y., V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Um aus Schmierölen Transformatorenöle oder Weißöle zu gewinnen, werden diese mit etwa 2—8% rauchender H_2SO_4 gegebenfalls in mehreren Stufen bei Temp. bis zu 60° behandelt, u. der Säureteer wird abgetrennt. Das Öl enthält dann noch gel. rote Sulfonsäuren („Mahagony“-Sulfonsäuren) u. suspendierte grüne Sulfonsäuren („grüne Säuren“). Diese werden durch Extraktion mit etwa 50 Vol.-% *Dichlordiäthyläther* entfernt. Der Extrakt wird zwecks Rückgewinnung des Lösungsm. mit wss. Alkalilsg. neutralisiert u. durch W.-Dampfdest. vom Lösungsm. befreit. Die Sulfonsäuresalze können durch Behandlung mit 50%ig. A. (Methanol, Propanol) weiter gereinigt werden. Hierbei werden Öle als leichteste Phase u. anorgan.

Salze in wss. Lsg. als schwerste Phase abgeschieden. (A. P. 2 050 345 vom 12/7. 1933, ausg. 11/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Associated Oil Co., San Francisco, übert. von: **David Dewey Stark**, Berkeley, und **Thomas Oliver Edwards jr.**, Associated, Cal., V. St. A., *Raffination von Mineralölen mit Schwefelsäure*. Mineralöle werden in mehreren Stufen mit H₂SO₄ bzw. dem in der 1. Stufe anfallenden Säureschlamm unter schwach erhöhtem Druck (etwa 3,5 bis 4 at) bei etwa 5—10° behandelt. Das gereinigte Öl wird darauf im Gegenstrom mit Alkali u. W. neutralisiert u. gewaschen. (A. P. 2 052 852 vom 22/4. 1931, ausg. 1/9. 1936.) J. SCHMIDT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Norman D. Scott**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Raffination von Leichtölen*. Diese werden mit Alkaliadditionsverb. von mehrkernigen arom. KW-stoffen, wie Naphthalin, Diphenyl, Phenanthren, bei etwa 20—30°, wenn man Verb. mit konjugierten Doppelbindungen, bei etwa 100—150°, wenn man S-Verb. entfernen will, behandelt. Die Reagenzien werden durch Rk. von Alkalimetall mit den arom. KW-stoffen bei tiefen Temp. (— 24 bis — 30°) in einer Lsg. von Ä., Methyläther, Dimethyl-, Diäthylglykoläther oder cycl. Äthern, wie Dioxan, hergestellt. (A. P. 2 048 169 vom 19/5. 1934, ausg. 21/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Ernest S. Brown**, Inglewood, und **Donald B. Nutt**, El Segundo, Cal., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen mit Doktorlösung*. Um bei wiederholter Verwendung einer Doktorlsg. ihre Wirksamkeit aufrechtzuerhalten, muß eine Anreicherung von l. Sulfiden oder l. Bleiverb. in ihr vermieden werden. Man arbeitet daher entweder ohne oder mit nur geringem Luftzusatz u. fällt die bei der Rk. entstehenden schädlichen l. Verb. durch Zusatz von Pb-Salz bzw. l. Sulfide aus. (A. P. 2 049 423 vom 9/7. 1932, ausg. 4/8. 1936.) J. SCHMIDT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William J. Sparks**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen mit Alkalimetallen*. Mineralöle werden in Ggw. feinverteilter Alkalimetalle bei 100—250° unter Zugabe von O₂ oder Luft behandelt. Die Wrkg. ist besser, als wenn ohne O₂-Zufuhr gearbeitet wird. (A. P. 2 042 557 vom 26/5. 1933, ausg. 2/6. 1936.) J. SCHMIDT.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Adrianus Johannes van Peski**, Bussum, Holland, *Polymerisation von Mineralölcrackdestillaten*. Dest.-Prodd. aus Mineralölen, die leichter sind als Schmieröl u. die ungesätt. KW-stoffe u. außerdem unerwünschte Stoffe enthalten, die bei der Polymerisation u./oder Kondensation leicht oxydierbare Öle liefern, werden zunächst von den unerwünschten Bestandteilen durch Dest., Extraktion mit fl. SO₂ oder durch Kondensation u./oder Polymerisation unter milden Bedingungen in Ggw. eines Katalysators, z. B. Chloriden des Fe, Al, Sn, B, Zn, Sb oder anderen, allein oder zusammen mit Verdünnungsmitteln, wie Nitrobenzol, Nitromethan, Dinitrotoluol u. Nitronaphthalin, die einzeln oder gemeinsam verwendet werden können, gewünschtenfalls unter weiterem Zusatz von NH₄Cl oder Halogeniden des Cu, Ag, Th, Na, K, Ca, Hg u. anderer, befreit, während die wertvollen ungesätt. KW-stoffe nicht verändert werden. Nach Abtrennung der den Katalysator, das Verdünnungsmittel u. die Polymeren enthaltenden Schicht von dem Mineralöl wird dieses in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels erneut der Polymerisation unterworfen. (A. P. 2 019 772 vom 7/10. 1932, ausg. 5/11. 1935. Holl. Prior. 8/10. 1931.) PROBST.

Cary Richard Wagner, Chicago, und **Rudolph Cornelius Osterstrom**, Kenilworth, Ill., V. St. A., *Polymerisation von Olefinen*. Aus olefinhaltigen Crackgasen werden die gasförmigen Olefine mit auswählend wirkenden Lösungsm., in denen CH₄ u. H₂ nicht l. sind, herausgel. u. hierauf aus dem Lösungsm. verflüchtigt u. unter Druck u. geeigneter Temp. polymerisiert. Die noch nicht entspannten Polymerisate werden mit den fl. Prodd. einer vorangehenden Polymerisation schnell unterhalb Zers.-Temp. abgekühlt u. in nicht kondensierbare Gase u. fl. Kondensat getrennt. Die in letzterem gel. Gase werden verflüchtigt u. in die Polymerisationszone zurückgeführt. Man kann aber auch das Kondensat, wenigstens teilweise, samt den darin gel. Gasen wieder in die Polymerisationszone zurückführen. Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß man die aus den Crackgasen herausgel., gasförmigen KW-stoffe nach Abtrennung des Lösungsm. durch Fraktionierung in gasförmige u. fl. Anteile trennt u. die letzteren für sich der Polymerisation unterwirft. Die Polymerisation kann durch Einspeisung von Teilströmen ungesätt., gasförmiger KW-stoffe an

verschiedenen Stellen des Systems in ihrem Verlaufe geregelt werden. Man kann auch gleichzeitig mit den zu polymerisierenden Gasen Bzn. einführen u. auf diese Weise die Umsetzung beeinflussen u. außerdem die Eigg. des Bzn. als Motorbrennstoff verbessern. (E. P. 451 788 vom 15/2. 1935, ausg. 10/9. 1936.)

PROBST.

Universal Oil Products Co., V. St. A., Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Olefinen. Man polymerisiert ungesätt. KW-stoffe oder solche enthaltende Crackgase in Ggw. eines aus einer Phosphorsäure u. einem festen Adsorptionsmittel bestehenden Gemisches, das vor Gebrauch bei Temp. zwischen 180 u. 400° oder bei ca. 500° calciniert u. im Anschluß daran bei erhöhter Temp. mit W.-Dampf behandelt worden ist. Die Polymerisation liefert fl. KW-stoffe, die infolge ihres Olefinehge. als Motorbrennstoff besonders geeignet sind. Aus Propylen wird z. B. Hexylen, Kp. 68°, aus Butylenen Octylen, Kp. 124°, aus Amylenen Decylen, Kp. 162° u. aus Hexylenen Dodecylen, Kp. 214°, erhalten. Als Phosphorsäuren verwendet man Ortho- oder Pyrophosphorsäure, als festes Adsorptionsmittel z. B. Kieselgur, Diatomeenerde, Silicagel, ferner Walker- oder Tonerden, wie Bentonit, Montmorillonit, „Tonsil“, „Filtrol“. Man erteilt dem Katalysator eine bestimmte Form, indem man das Gemisch von Phosphorsäure u. Adsorptionsmittel durch einen Prägestock zwingt. Nach Gebrauch wird der Katalysator regeneriert, was durch Behandlung mit W.-Dampf bei ca. 300—350°, darauffolgendes Erhitzen mit Luft oder einem weniger O₂ als Luft enthaltenden Gas bei Temp. nicht oberhalb 500° u. erneute Behandlung mit W.-Dampf bei Temp. zwischen 200 u. 250° erreicht werden kann. Vor der Behandlung mit oxydierenden Gasen wird der Kontaktstoff vorzugsweise mit Verbrennungsgasen in Berührung gebracht, die weniger als 1% O₂ enthalten. Die Polymerisation eines Propylen u. Butylen enthaltenden KW-stoffgemisches wird oberhalb 38 u. unterhalb 121° vorgenommen; unter diesen Bedingungen werden die Butylene auswählend polymerisiert u. von dem Propylen getrennt. Das letztere wird hierauf seinerseits bei 121—260° erneut der Polymerisation unterworfen. Liegt nur ein Butylengemisch vor, so arbeitet man in Ggw. eines Pyrophosphorsäure-Kieselgurkatalysators bei Temp. von 38—66°; auf diese Weise werden nur die Isobutylen zu fl. KW-stoffen polymerisiert, während das n. Butylen unverändert bleibt. Handelt es sich um die Umwandlung von unter Normalbedingungen gasförmigen Olefinen in fl. KW-stoffe, so unterwirft man das Gas der Einw. des Katalysators in Ggw. von W.-Dampf in solcher Menge, daß unter den jeweils herrschenden Arbeitsbedingungen dem Dampfdruck der Säure des Katalysators durch den Druck des W.-Dampfes in dem Gase das Gleichgewicht gehalten wird. Enthält der Katalysator Pyrophosphorsäure, so fügt man wenigstens 1% u. nicht über 6% W.-Dampf (berechnet auf das Vol. der gasförmigen Olefine) zu, um den Übergang der Pyro- in Metaphosphorsäure zu verhindern. Die vorerwähnten Kontaktstoffe sind auch als Kondensationskatalysatoren geeignet. Auch können mit ihrer Hilfe Dehydratationen sowie umgekehrt Hydratationen vorgenommen werden. Auch zur Raffination von Motorbrennstoffen oder von solche enthaltenden KW-stoffen finden die Kontaktstoffe Verwendung. (F. P. 797 584 vom 21/10. 1935, ausg. 29/4. 1936.)

PROBST.

Gray Processes Corp., Newark, übert. von: Theodore S. Kenyon, Summit, und Union County Trust Co. und Thomas T. Gray, Elizabeth, N. J., V. St. A., Herstellung von Motorbenzinen. Ungesätt. gasförmige KW-stoffe enthaltende gas- u. dampfförmige Spaltprodd. werden in Abwesenheit von O₂ bei erhöhter Temp. u. zwischen Atmosphärendruck u. 35 at durch Adsorptionskatalysatoren, z. B. Fullererde, geleitet u. zu fl. KW-stoffen polymerisiert. Die fl. Prodd. werden von den nicht umgesetzten, gasförmigen KW-stoffen abgetrennt. (A. P. 2 034 575 vom 24/7. 1934, ausg. 17/3. 1936.)

PROBST.

Standard Oil Development Co., übert. von: Frank A. Howard, Elizabeth, N. J., V. St. A., Motortreibmittel. Um Bznn. eine höhere Viscosität zu verleihen u. damit den Treibstoffverbrauch herabzusetzen, wird den Bznn. eine geringe Menge (0,2—1%) eines Polymerisationsprod. von Isobutylen mit einem Mol.-Gew. von 17 000—500 000 zugesetzt. Dies Polymerisationsprod. wird durch Polymerisation von Isobutylen mit Borfluorid bei —40 bis —100° erhalten. (A. P. 2 049 062 vom 3/8. 1935, ausg. 28/7. 1936.)

J. SCHMIDT.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, Klopffeste Motortreibmittel. Man mischt H₂-reiche Öle, wie sie durch Hydrierung von CO erhalten werden, mit H₂-armen Ölen, wie sie durch therm. Behandlung von C-haltigen Stoffen unter schwach hydrierenden Bedingungen erhalten werden. Auch Teere u. H₂-arme Mineralöle, Kohlen, Emulsionen

von Kohle u. Braunkohle, Glanzpech oder dgl. als H₂-arme Komponenten werden verwendet. Die primären Hydrierungsprodd. werden z. B. bei 430—450° u. etwa 60 at aus Kohle, die mit $\frac{1}{5}$ Teer angeteigt wurde, erhalten. (F. P. 800 735 vom 15/1. 1936, ausg. 17/7. 1936. D. Priorr. 28/1., 7. u. 25/3. 1935.) J. SCHMIDT.

Charles P. Wilson jr., Houston, Tex., *Antioxydationsmittel*. Als Schutzmittel gegen eine Harzbdg. in Spaltbenzinen werden diesen Kondensationsprodd. von mehrwertigen Phenolen, wie *Brenzcatechin*, *Pyrogallol*, *Hydrochinon*, *Aminophenolen*, *p-Phenylendiamin*, *Methylaminophenol* oder α -*Naphthol* mit leichten Spaltdestillaten oder „Turpentine“ in geringer Menge (0,005—0,02%) zugesetzt. Unter „Turpentine“ wird ein aus Spaltdestillaten mit fl. SO₂ erhaltener Extrakt bezeichnet. Zur Herst. der Kondensationsprodd. wird z. B. Pyrogallol mit Eg., verd. H₂SO₄ u. Turpentine auf etwa 100° erhitzt. Nach Ende der Rk. werden Eg. u. H₂SO₄ ausgewaschen u. so eine Lsg. des Antioxydationsmittels erhalten. Das Kondensationsprod. aus Aminophenol mit Turpentine kann in analoger Weise erhalten werden oder auch durch Erhitzen der beiden Stoffe unter Druck auf etwa 150—300°, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie α - oder β -*Pinen*. (A. PP. 2 052 859 u. 2 052 860 vom 17/12. 1930, ausg. 1/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Gasoline Antioxydant Co., Wilmington, Del., übert. von: **Edmund G. Borden**, Little Neck, N. Y., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Um eine Harzbdg. in Bznn. zu verhindern, werden diesen geringe Mengen von alkylsubstituierten mehrwertigen Phenolen zugesetzt, wobei die Alkylgruppe 8—10 C-Atome enthalten soll. Geeignet sind: *Decylpyrogallol*, *Hexylpyrogallol*, *Äthylhexylpyrogallol*, *Pyrogallolmonoheptyl-äther*, *Nonylpyrogallol*, *Äthyl-octylpyrogallol*. (A. P. 2 047 355 vom 26/7. 1933, ausg. 14/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Soc. Des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Frankreich, *Antioxydationsmittel*. Um die Bldg. von Harzen in Treibstoffen zu verhindern, wird diesen eine geringe Menge *Propylbrenzcatechin* zugesetzt. (F. P. 800 839 vom 18/4. 1935, ausg. 20/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., V. St. A., übert. von: **Ernest G. Ulbricht**, Sarnia, Canada, *Antioxydationsmittel*. Als Schutzmittel gegen Verfärbung werden Bznn., die mit nichteisenhaltigen Antiklopfmitteln versetzt u. überdies z. B. mit 0,001—0,1% eines roten Farbstoffes der *Sudanreihe* gefärbt sind, 0,001—0,5% *Naphthensäure* zugesetzt. (Can. P. 354 707 vom 21/8. 1934, ausg. 10/12. 1935.) J. SCHMIDT.

McAleer Manufacturing Co., übert. von: **Frederick A. Weihe jr.**, Detroit, Mich., V. St. A., *Korrosionsschutzmittel* für Verbrennungskraftmaschinen, Kühler o. dgl., bestehend aus einer wss. Lsg. eines Alkohols, z. B. Äthyl-, Propylalkohol, Äthylenglykol oder Glycerin unter Zugabe von Ricinusöl oder Sojabohnenöl u. Triäthanolamin oder Diamylamin. (A. P. 2 023 755 vom 10/3. 1934, ausg. 10/12. 1935.) E. WOLFF.

Charles Michel, Paris, *Zündkerze für Explosionsmotore*. Die Zündkerze wird mit einem ionisierenden Überzug aus einem Bariumsalz (Sulfat, Bromid), dem etwa 0,1% eines radioakt. Salzes (RaBr₂) zugesetzt sind, versehen. Hierdurch wird der Ausnutzungsgrad des Bzn. im Motor um etwa 20% gesteigert. (Schwz. P. 184 079 vom 9/3. 1935, ausg. 16/7. 1936. F. Prior. 29/9. 1934.) J. SCHMIDT.

Louis Emile Nottelle und **Nicolas Herzmark**, Frankreich, *Sprengstoffkartusche für Explosionsmotore*. Die Kartusche besteht aus einem aufgerollten Film aus Nitrocellulose (Kinofilm), der von der Achse her durch ein Zündmittel gezündet wird. Damit die einzelnen Spiralen der Filmrolle nacheinander abbrennen, ist der Film mit Vorsprüngen oder Löchern versehen, durch die auch die Verbrennungsgase abziehen. Der Film wird weiter abwechselnd mit Verbrennungsbeschleunigern oder Hemmstoffen, wie schwer brennbaren Celluloseestern oder -äthern imprägniert, um die Abbrengeschwindigkeit period. zu steigern u. zu steuern, entsprechend der Bewegung des zu treibenden Motorkolbens. Bei bestimmten Abmessungen der Filmrolle ist es zweckmäßig, zwischen die einzelnen Lagen nitriertes Papier einzufügen, das gleichfalls zwecks Regelung der Abbrengeschwindigkeit teils mit verbrennungsfördernden, teils mit verbrennungshindernden Stoffen zusätzlich imprägniert sein kann. (F. P. 801 260 vom 30/12. 1935, ausg. 31/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Allan Howie Calderwood**, Martinez, Cal., V. St. A., *Heizöl*. Spalt- oder Dest.-Rückstände werden mit Ofenölen, Gasölen, Kerosin oder Schwerbenzin durch gemeinsames Erhitzen auf etwa 450° unter Druck stabilisiert, wobei jedoch eine Spaltung der erhitzten Stoffe nicht eintreten soll. Anschließend werden aus dem Rk.-Gemisch die leichten Anteile abdest., bis der Rück-

stand eine D. von etwa 1 aufweist. (A. P. 2 048 371 vom 7/11. 1932, ausg. 21/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Carl Emil Lauer**, Port Arthur, Tex., **Ervin Manley**, Beacon, und **Henry Dale Loeb**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Brennöl.* Säureschlamm aus der Mineralölindustrie wird mit einem Leichtöl verd., u. das Gemisch wird auf etwa 190—220° erhitzt. Ein Teil der hierbei gebildeten Öldämpfe wird nach Kondensation u. Neutralisation mit wss. Alkali fraktioniert u. hierbei ein Heizöl gewonnen. Ein anderer Teil der bei der Erhitzung des obigen Gemisches entstehenden Dämpfe wird bei höherer Temp. gespalten, u. die Spaltprodd. werden als Wärmequelle dem obigen Gemisch zugesetzt. (Can. P. 354 572 vom 21/8. 1933, ausg. 3/12. 1935. A. Prior. 15/9. 1932.) J. SCHMIDT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg, **Walter Kroenig**, Ludwigshafen, und **Ernst Donath**, Mannheim), *Herstellung hochmolekularer veredelter Kohlenwasserstoffe*, insbesondere von *Schmierölen* u. gegebenenfalls Paraffin, aus mit Öl angepasteten, festen C-haltigen Stoffen (Kohlearten, Torf u. dgl.) durch Behandlung mit H₂ unter Druck bei erhöhter Temp. in Ggw. von Katalysatoren, dad. gek., daß in der Stde., bezogen auf 1 l Rk.-Raum, weniger als 0,3 kg Reinkohle u. zwar so wenig durchgesetzt wird, daß ein Abbau der Kohlenstoffsubstanz von > 90% stattfindet u. der verflüssigte Ölanteil weniger als 2% Asphalt enthält, die Rk.-Temp. unter 410° gehalten wird u. die gebildeten, über 325° sd. Anteile (ganz oder teilweise, bzw. eine Vakuumfraktion derselben) einer Behandlung mit Extraktions-, Raffinations- oder Fällungsmitteln u. bzw. oder mit H₂ unter Druck bei 300—450° in Ggw. von Katalysatoren unterworfen werden. — Es wird eine hohe Ausbeute an *Schmieröl* erhalten. Es wird z. B. fein gemahlene Braunkohle (mit Ammonolydatlsg. getränkt u. mit Schweröl angepastet) bei 390° mit 0,2 kg je Stde. u. Liter Rk.-Raum durchgesetzt; der C-Abbau beträgt 96%, u. es werden 67% fl. Prodd. erhalten, die zu 60% aus *Schmieröl* u. zu 40% aus Bzn. u. Mittelöl bestehen. (D. R. P. 632 866 Kl. 12 o vom 16/8. 1933, ausg. 21/7. 1936. F. P. 776 585 vom 31/7. 1934, ausg. 29/1. 1935. D. Prior. 15/8. 1933. E. P. 425 814 (INTERNATIONAL HYDROGENATION PATENTS CO.) vom 13/7. 1934, ausg. 18/4. 1935. D. Prior. 15/8. 1933.) KINDERMANN.

M. W. Kellogg Co., New York, N. Y., übert. von: **Stephen S. Johnson jr.**, Short Hills, N. J., V. St. A., *Vakuumdestillation von Schmierölfractionen.* Mineralöle werden in einer Rohrschlange erhitzt u. dann ohne weitere Wärmezufuhr unter einem Vakuum von 5—10 mm Hg fraktioniert. Eine hierbei anfallende Zwischenfraktion kann nach erneuter Erhitzung ebenfalls in der gleichen Fraktionierkolonne erneut aufgearbeitet werden. (A. P. 2 050 329 vom 20/11. 1930, ausg. 11/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Reginald K. Stratford**, Sarnia, Canada, *Behandlung von Schmierölfractionen mit Phenol.* Schmierölfractionen werden oberhalb 104°, jedoch unterhalb der Temp. der völligen Mischbarkeit mit Phenol mit diesem behandelt. Dieses kann geringe Mengen eines Verdünnungsmittels, wie W., A., Glycerin, Glykol, enthalten. Die Behandlung bei den hohen Temp. ermöglicht es, Schmieröle mit sehr hohem Viscositätsindex (V.I. 100) herzustellen. (A. P. 2 052 196 vom 18/10. 1933, ausg. 25/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Klaus Dreyer, Berlin-Karlsorst, *Nachbehandlung von bei der Rektifikation von Schmierölen anfallenden flüssigen Produkten.* Die bei der Schmierölektifikation in der Kolonne anfallenden Rückstände werden in Vorr., die von der Kolonne durch einen Fl.-Verschluß abgetrennt sind, mit Dampf nachbehandelt. Die entweichenden Dämpfe werden durch die Kolonne geführt, ohne aber mit dem Rektifikationsgut in dieser in Berührung zu kommen. Mit den Dämpfen aus der Kolonne werden sie erst am oberen Ende der Kolonne vermischt. Man erhält so Schmierölfractionen, die frei von zu tief sd. Anteilen sind. (D. R. P. 633 988 Kl. 23b vom 21/7. 1934, ausg. 13/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Pure Oil Co., übert. von: **Martin B. Chittick**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmieröle mit niedrigem Stockpunkt* erhält man aus teilweise von Wachs befreiten Ölen durch Mischen derselben mit geringen Mengen (2,2%) eines Rückstandsöles (I) von D. (A. P. I.) 12—14° u. einer Viscosität nach Saybolt von 200 Sek. bei 210° F. I erhält man bei der Dest. eines unraffinierten Dampfphasenspaltungsgasolins bei Temp. von 200—500° F u. bei n. oder erhöhtem Druck mittels AlCl₃ (0,5—5%). Die Spaltung des hochsd. Öles erfolgt bei 1000—1100° F. Das I wird von AlCl₃ getrennt, mit W. u. Alkalien

gewaschen u. mit Fullererde behandelt. Es setzt z. B. den Stockpunkt von 35 auf etwa 0° herab. (A. P. 2 048 992 vom 23/11. 1931, ausg. 28/7. 1936.) KÖNIG.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., V. St. A., übert. von: **Victor Henny**, London, *Schmieröle* erhält man durch Mischen von Schmiermittelfractionen aus Spaltprod., die leicht oxydierbar sind, mit „straightrun“ Mineralschmierölen, die schwer oxydierbar sind. Die letzteren werden vor der Verwendung mit H₂SO₄ behandelt u. anschließend mit Kontakterden, die gegebenenfalls noch Kalk enthalten, neutralisiert. (A. P. 2 047 780 vom 5/3. 1934, ausg. 14/7. 1936.) KÖNIG.

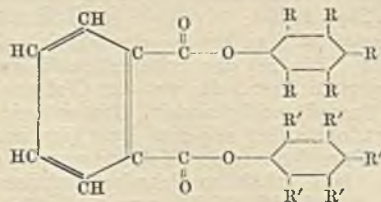
Lubri-Zol Development Corp., übert. von: **Carl F. Prutton**, East Cleveland, O., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem Mineralöl u. halogenierten C-Verbb. in Mengen von 0,1—20% mit einem Kp. > 140°. Verbb. mit einem Halogengeh. > 50%, wie H₂C₂Cl₄ (I), 1,2-C₄H₆Cl₂ (II), eignen sich besonders zur Herst. von Hochdruckschmiermitteln. Als C-Verbb. kommen arom. Verbb., wie o-Dichlorbenzol, chlorierte Naphthaline, chloriertes Diphenyl auch deren Deriv., wie Anilin, Naphthylamin, sowie aliph. Verbb., wie I, II, 1,2-C₆H₁₂Cl₂, C₆H₁₃Cl. in Betracht. (A. P. 2 051 744 vom 10/7. 1933, ausg. 18/8. 1936.) KÖNIG.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Elmer Wade Adams** und **George Mervin McNulty**, Hammond, Ind., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem Mineralöl u. geschwefeltem Baumwollsamencöl (I). Der S-Geh. der Mischung soll 0,5 bis 3% betragen. Man behandelt I bei 300—400° F 15—20 Stdn. mit freiem S. Das Endprod. hat 8,5% S. Der Viscositätsindex des Grundöles wird durch S-enthaltendes I erhöht. (A. P. 2 048 479 vom 3/2. 1933, ausg. 21/7. 1936.) KÖNIG.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem Öl beliebiger Herkunft, einem verdickten Öl u. einem Antioxygen. Das Grundöl kann paraffinbas., naphthenbas., arom. sein u./oder aus Mischungen dieser Öle bestehen. Es können ferner fette Öle, synthet. Öle, Ester u. dgl. Anwendung finden. Es wird in Mengen von 1—99% angewandt. Die verdickten Öle werden nach 3 Verff. hergestellt. 1. durch therm. Behandlung, 2. durch Voltolisation u. 3. durch chem. Rkk. Sie werden in Mengen von 0,1—80 oder 90% angewandt. Die Antioxygene können dem Öl bereits während der Polymerisation zugesetzt werden. Als Antioxygene finden in Mengen von 0,01—5% Verwendung: arom. Verb. enthaltend (OH) u./oder Amino u./oder S-Gruppen, wie α-Naphthol, α-Naphthylamin, Polysulfide u. Polyselenide organ. Verbb., Organometallverbb., wie Triphenylwismut, ferner arom. Nitroverbb., sowie S u. Se. Die gemischten Öle können für sich als Schmiermittel Verwendung finden oder sie werden anderen Schmiermitteln oder Brennstoffen zugesetzt. (F. P. 797 010 vom 28/10. 1935, ausg. 20/4. 1936. A. Prior. 27/4. 1935.) KÖNIG.

Soc. Italiana Ernesto Breda per Costruzioni Meccaniche, Mailand, *Schmiermittel für automatische Schusswaffen und dergleichen*, welche starken Temp.-Schwankungen ausgesetzt sind, bestehend aus Oliven- oder Ricinusöl mit einem Zusatz eines in der Wärme viscositätserhöhend wirkenden Öles, z. B. oxydiertem Rüböl oder Mineralöl (6° Engler bei 25°). (It. P. 289 990 vom 13/2. 1930.) SALZMANN.

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Orland M. Reiff** und **Darwin Badertscher**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Stockpunktserniedriger* erhält man durch Kondensation von



Monooxybenzolen mit hochmolekularen chlorierten, aliph. KW-stoffen (Mol.-Gew. > 250, F. 120 bis 130° F) mit anschließendem Verestern des Prod. mit Phthalsäurechlorid oder Phthalsäureanhydrid oder anderen geeigneten Acylierungsmitteln, die eine Phthalylgruppe zur Esterbildg. besitzen. Besondere Wrkgg. zeigen nebenstehende Verbb., in denen 4 R u. 4 R' durch hochmolekulare aliph. KW-stoffreste, 1 R u. 1 R' durch H ersetzt sind. (A. P. 2 048 466 vom 12/3. 1936, ausg. 21/7. 1936.) KÖNIG.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Ulric B. Bray**, Palos Verdes Estates, Cal., V. St. A., *Gleichzeitige Abscheidung von Paraffin und Asphalt aus Mineralölen*. Man fällt aus Mineralölen zunächst mit Hilfe eines im wesentlichen aus Propan bestehenden Lösungsm. den Asphalt aus, kühlt das Rk.-Gemisch ohne Entfernung des Asphaltes durch Verdampfen von Propan, bis alles Paraffin ausgeschieden

ist, u. trennt dann Asphalt u. Paraffin gemeinsam ab. (A. P. 2 049 046 vom 9/5. 1932, ausg. 28/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **William A. Eberle** und **Louis H. Zepfler**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Bei der Abkühlung der mit Lösungsm. versetzten Öle in mehreren Stufen werden die Öle beim Übertritt von einer Kühlstufe in die andere zunächst indirekt, indem sie in der neuen Kühlstufe eine Rohrschlinge durchfließen, dann direkt durch Einlaufen in den neuen Kühlbehälter gekühlt. (A. P. 2 049 051 vom 28/6. 1933, ausg. 28/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Sharples Specialty Co., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Als Lösungsm. für die Entparaffinierung von Mineralölen werden *1,1,1-Trichloräthan*, *1,1,2-Trichloräthan*, Gemische dieser beiden Stoffe untereinander oder mit *Dichloräthylen*, Bzl., Bzn. verwendet. Gegenüber anderen chlorierten KW-stoffen weisen die oben genannten Stoffe ein geringeres Lösungsvermögen für die fl. Paraffin-KW-stoffe bei den Entparaffinierungstemp. (— 17 bis — 23°) auf, so daß mit den neuen Lösungsm. Öle mit besseren Stockpunkten erhalten werden. (F. P. 801 583 vom 6/2. 1936, ausg. 7/8. 1936. A. Prior. 13/2. 1935.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Arthur M. Wilson**, Cranford, N. J., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Als Lösungsm. für die Entparaffinierung von Mineralölen werden verwendet: 65—95% sek. Butylacetat (I), Rest Aceton; 75—90% I, Rest Isopropylalkohol; 1—40% I, Rest Äthylchlorid; 70—95% I, Rest sek. Butylalkohol; 50—90% I, Rest sek. Amylalkohol. (A. P. 2 049 036 vom 18/10. 1933, ausg. 28/7. 1936.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **James Morris Page jr.** Casper, Wyo., V. St. A., *Gewinnung von hochschmelzenden Paraffinen*. Rohe Mineralölparaffinkuchen, die an sich nicht durch das übliche Ausschwitzverf. in Öle, hoch u. niedrig schm. Paraffine trennbar sind, lassen sich in Ggw. von 1—20% eines selektiv wirkenden Lösungsm., wie Nitrobenzol, o-Chloranilin, Furfurol, Phenol, Kresylsäuren, SO₂, SO₂ u. Bzl., β,β'-Dichlordiäthyläther, in dem unter den Ausschwitzbedingungen Öle u. niedrig schm. Paraffin im wesentlichen l. sind, hoch schm. Paraffin sich dagegen nicht l., durch Ausschwitzen voneinander trennen. (A. P. 2 048 513 vom 14/5. 1934, ausg. 21/7. 1936.) PROBST.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Liechtenstein, *Herstellung von Hart- und Weichparaffinen aus bituminösen Stoffen, wie Kohlen und Ölschiefern*. Um aus Kohlen oder Ölschiefern Paraffine zu gewinnen, werden diese zunächst bei Temp. bis 300° unter Drucken von 5—200 at mit Lösungsm., wie Bzl., Toluol, Xylol, Tetrahydronaphthalin, Alkohole, Äther, Amylacetat, Aceton, CS₂, CCl₄ extrahiert. Hierbei kann man in mehreren Stufen, wechselnden Drucken u./oder Lösungsm. arbeiten. Die Extrakte werden einer Druckhydrierung unterworfen, wobei jedoch eine Spaltung nicht erfolgen soll. Die Hydrierung wird entweder bei Temp. unter 300° über Katalysatoren aus Sulfiden der 5., 6. oder 8. Gruppe des period. Systems oder oberhalb 300° bis zu etwa 450° über Kontakten, die aus in Kohle feinverteilten Verb. der Metalle der 5., 6. Gruppe des period. Systems, oder des Sn oder der Fe-Gruppe bestehen, durchgeführt. Die Extraktionsrückstände können einer Druckhydrierung unter Aufspaltung zu niederen Prodd. unterworfen werden. (F. P. 800 965 vom 27/12. 1935, ausg. 23/7. 1936. D. Prior. 29/12. 1934.) J. SCHMIDT.

Wilhelmus van den Berg, Naarden, *Herstellung von Streichasphaltmassen*. In einer Walzasphaltnischmaschine wird ein Gemenge aus 54 (Teilen) Müllverbrennungsrückständen, 18 Sand, 15 Füllstoff u. 13 Bitumen von einer Penetration 30—40 hergestellt, welches zur Herst. von Straßenbelägen benutzt wird. (Holl. P. 38 760 vom 15/2. 1934, ausg. 15/8. 1936.) HOFFMANN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung von Straßenbaustoffen*. Eine wss. Emulsion aus naphthenhaltigen Mineralölrückständen, die bei der Dest. von Mineralölen in Ggw. von Alkalien anfallen, wird durch Zusatz von CaCl₂ ausgeflockt. Nach dem Absetzen der bituminösen Ausflockung wird das W. abgossen u. der Rückstand nach Auswaschen getrocknet. Die M. wird als Bindemittel für Straßenbauzwecke benutzt. (F. P. 46 835 vom 27/12. 1935, ausg. 12/9. 1936. Zus. zu F. P. 784 724; C. 1936. I. 938.) HOFFMANN.

Har Narayan Batham, Railgunj, Indien, *Straßenbaumasse*, bestehend aus 30 bis 60% Melasse, 25—50 Ca(OH)₂ u. 20—40 Steinkohlenteer o. dgl. öligen, bituminösen Stoffen. (Ind. P. 22 629 vom 22/2. 1936, ausg. 25/7. 1936.) HOFFMANN.

Constantin Antoniadès, Grand-Lancy, Schweiz, *Straßenbaumassen*. Steinklein wird mit einem Emulgierungsmittel, z. B. Ton, u. W. vermischt, worauf in die M. geschmolzenes Bitumen, gegebenenfalls unter Zusatz feinverteilter Füllstoffe, wie Zement oder Pigmentfarben, eingerührt wird. (Schwz. P. 183 941 vom 25/7. 1935, ausg. 1/9. 1936.)
HOFFMANN.

Societa anonima Puricelli Strade & Cave, Mailand, *Straßenbaumischung*, bestehend aus 713 (Teilen) eines körnigen Gesteins von 1—3,5 mm Korndurchmesser, 238 feinverteilten Füllstoffen, 5 Asbest, 10 Fluxöl u. 34 sulfuriertem Bitumen. (It. P. 290 363 vom 11/2. 1930.)
HOFFMANN.

„**Straba**“ **Straßenbaubedarfs-Akt.-Ges.**, Schweiz, *Herstellung einer bituminösen Straßenbaumischung*. 75 (Teile) eines Steingemisches, welches 2 Kiesel von 5—8 mm Korngröße, 1 Sand u. 1/2 Kies enthält, wird mit 25 eines Füllers vermischt, der 24% Asphalt von einer Penetration 50 enthält. Die M. kann durch Pressen verfestigt werden. (F. P. 802 986 vom 5/3. 1936, ausg. 19/9. 1936.)
HOFFMANN.

Straßenbaugesellschaft Kemna-Lenz, G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von Pflastersteinen*. Ein nach dem Hohlraumminimumprinzip zusammengesetztes Steingemisch wird mit h. Bitumen, welches keine unter 180° verdampfenden Öle besitzt, überzogen, so daß der Überzug eine Schichtdicke von 2,8—3,4 μ besitzt. Die M. wird dann unter einem Druck von 300—500 kg/qcm zu Formlingen gepreßt. (E. P. 451 796 vom 26/3. 1935, ausg. 10/9. 1936. D. Prior. 26/3. 1934.)
HOFFMANN.

Alessandro Pompucci, Le analisi dei bitumi. Pesaro: La poligrafica 1936. (22 S.) 8°.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Herbert Levinstein, *Kampfgase*. Bemerkungen zu der Arbeit von MARSHALL (C. 1936. I. 4652), betreffend die Senfgasanwendung im Kriege. (Nature, London 137. 359—60. 29/2. 1936.)
PANGRITZ.

Arthur Marshall, *Kampfgase*. Erwiderung an LEVINSTEIN (vgl. vorst. Ref.). (Nature, London 137. 534—35. 28/3. 1936. London.)
PANGRITZ.

M. Péronnet, *Die Chemie der Kampfgase. Lungenreizstoffe und Hautätzgifte*. (Vgl. C. 1936. II. 2072.) Geschichte, Darst. u. physikal., chem. u. analyt. Eig. von Chlor, Phosgen, den chlorierten Chlorameisensäuremethylestern, Chlorpikrin, β, β' -Dichlordiäthylsulfid u. den Chlorvinylarsinen. Zahlreiche Literaturangaben. (Gaz Combat. Défense pass. Feu-Sécur. 2. 270—95. Sept. 1936.)
PANGRITZ.

Gustaf Ljunggren, *Kampfgase und Schutz dagegen*. Allgemeine Darst. nach histor., chem. u. physiolog. Gesichtspunkten. — Die Hydrolyse von Dichlordiäthylsulfid ist im homogenen Medium eine monomolekulare Rk. mit der Geschwindigkeitskonstante $K_{25^\circ} = 0,1$ u. dem Temp.-Koeff. 3,4. Wegen der Schwerlöslichkeit von $S(CH_2CH_2Cl)_2$ in W. ist die Auflösungs geschwindigkeit zeitbestimmend für Entgiftungsarbeiten mit W. oder wss. Lsgg. Daher spielt die Ausführungsweise der Entgiftung eine ebenso große Rolle wie die angewendeten chem. Mittel. (Tekn. Samfundets Handl. 1936. 83—93.)
MIELENZ.

Fritz Themme, *Das Eindringen von Lost in Baustoffe*. Mitteilung der Ergebnisse von Prüfungen verschiedenartiger Gebäude- u. Straßenbaustoffe unter Berücksichtigung der Dauer der Einw. (12 Abbildungen.) (Gasschutz u. Luftschutz 6. 189—91. Juli 1936. Berlin.)
MIELENZ.

Paul Bruère, *Die (Luft)-Filtervorrichtungen für (Gasschutz)-Räume unter Überdruck. Anwendungszweck und Kontrolle*. (J. Pharmac. Chim. [8] 24 (128). 49—58. 16/7. 1936.)
DEGNER.

A. S. Milowidow, *Entgiftung von Kampfstoffen in der Stadt*. Ausführliche Übersicht über die Entgasungsmittel u. die Anwendungsmethoden für städt. Verhältnisse. (Luftschutz-Mitt. [russ.: Westnik protivowoduschnoi Oborony] 6. Nr. 7. 18—37. Juli 1936.)
KLEVER.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Act.-Ges. Chemische Fabriken, Berlin (Erfinder: Eugen Saigger, Wittenberg), *Verminderung oder Unterdrückung des Mündungsfeuers*, dad. gek., daß Salze der Chinolnitrosäuren von hochnitrierten aromat. Nitrokörpern für sich oder zusammen mit anderen Stoffen am Boden des Geschosses angebracht werden. Bei Leuchtpurgeschossen werden diese Stoffe als Anfeuerungssatz für den Leuchtsatz verwendet oder dem Anfeuerungssatz zugemischt, z. B. 1 (Teil)

Hexanitrodiphenylamin (I) u. 2 Kondensationsprod. aus Tetranitromethylanilin (II) mit Na-Äthylat. In den flach gehöhnten Boden eines Infanteriegeschosses wird z. B. eine Mischung von 2 dinitromethoxyäthoxychinolinnitrosaurum K u. 1 Trinitrotoluol (III) in einer Menge von 0,02 g eingefüllt. Ferner sind geeignet: Kondensationsprod. von I, II, III oder Mononitrophenol mit Alkalimethylat oder -äthylat. (D. R. P. 636 977 Kl. 78c vom 12/8. 1934, ausg. 17/10. 1936.)
HOLZAMER.

Società Anonima Italiana Dinamite Nobel, Genua, Italien, *Schießpulver*. Als Hauptbestandteil enthält das Pulver Acetylnitrocellulose. 3 Beispiele: 1. 60 (%) Acetylnitrocellulose (8% N₂) (I) u. 40 Nitroglycerin (II). 2. 70 I, 25 II u. 5 Centralit oder Diphenylurethan. 3. 68 I, 30 II u. 2 Vaseline. (It. P. 290 866 vom 25/6. 1930.)
HOLZAMER.

Società Anonima Italiana Dinamite Nobel, Genua, Italien, *Nitrocellulose-Nitroglycerinpulver*. Dem Nitrocellulose-Nitroglyceringemisch wird neben stabilisierenden u. gelatinierenden Mitteln Acetylcellulose zugemischt. 4 Beispiele: 1. 50 (%) Nitrocellulose (I), 40 Nitroglycerin (II) u. 10 Acetylcellulose (III). 2. 60 I, 28 II, 10 III u. 2 Centralit. 3. 58 I, 30 II, 10 III u. 2 Vaseline. 4. 60 I, 25 II, 10 III u. 5 Centralit. (It. P. 290 865 vom 25/6. 1930.)
HOLZAMER.

Otto Heinrich Dräger, Lübeck, übert. von: **Gustav-Adolf Schröter**, Dessau, *Nachweis von Senfgas (Yperit)*. Man leitet die Gase durch ein absorbierend wirkendes Gel (Silicagel), das mit einem die Farbe ändernden Metallsalz imprägniert ist, z. B. AuCl₃-Lsg. (5%ig) oder Salzen des Pt, Pd, einwertigen Cu. Zerstört man den Überschuß des AuCl₃ durch HCHO, H₂O, o. dgl., so lassen sich durch die dann auftretende Blaufärbung auch kleine Mengen Yperit nachweisen. Die Rk. ist empfindlich; man kann z. B. auch Luft durch ein giftverdächtiges Gewebe, Tuch u. dgl. durchsaugen. (Vgl. F. P. 773964; C. 1935. II. 563.) (A. P. 2 054 885 vom 28/8. 1935, ausg. 22/9. 1936. D. Prior. 24/5. 1933.)
ALTPETER.

[russ.] **Sergei Nikolajewitsch Elmanowitsch**, Die Chemie und Technik der Entgasung. Moskau: Onti 1936. (147 S.) Rbl. 1.25.

Henri Gerlinger, Manuel des gaz de combat, à l'usage du personnel auxiliaire Z. Strassbourg: Libr. de la Mésange 1936. (74 S.) 8°.

Guido Guidi, Il nemico „900“. La difesa antigas. Torino: Soc. edit. Torinese 1936. (32 S.) 4°. L. 2.

[russ.] **Jan Matissowitsch Radoposki**, Die chemische Waffe im zukünftigen Kriege. Moskau: Onti 1936. (136 S.) Rbl. 1.50.

Giuseppe Stellingwerff, Protezione dei fabbricati dagli attacchi aerei. Con particolare riguardo alle applicazioni del cemento armato. 3a ed. ampl., agg. e corr. da una raccolta di progetti di ricoveri. Milano: U. Hoepli 1936. (189 S.) 8°. L. 16.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Hans Herfeld, *Kombinationsgerbungen. Fortschrittsbericht über die Arbeiten der Jahre 1921—1936*. Ausführliche Angaben über die gerbereiche Arbeit auf diesem Gebiete u. zwar zusammengestellt: 1. Kombination (Kb.) pflanzliche Gerbung—Chromgerbung; 2. Kb. pflanzliche Gerbung—Alaungerbung; 3. Kb. mit synthet. Gerbstoffen u. Sulfitcelluloseablauge; 4. Kb. mit Formaldehyd; 5. Kb. mit Chinon; 6. Kb. der Mineralgerbungen untereinander; 7. Kb. mit Schwefel u. 8. Kb. mit Fett- u. Sämischerbung. (Collegium 1936. 588—614. Freiberg i. Sa., Deutsche Versuchsanstalt f. Lederindustrie.)
MECKE.

D. Burton, *Chromgerbung. XIX. Der Einfluß von pflanzlichen Gerbstoffen auf den Säuregehalt von Chromleder*. Wenn neutralisiertes Chromleder (Kalbfelle) mit Gambir- oder Sumachbrühen nachbehandelt wird, erleiden die pflanzlichen Gerbrühen fast keine p_H-Veränderung, während die behandelten Leder deutlich sauer geworden sind. Die stärkste Wrkg. besitzt Gambir. Dies ist sowohl für die Theorie, als auch für die Praxis der Lederbeize von Bedeutung. Durch die Einw. der pflanzlichen Gerbstoffe auf das Chromleder werden im Leder gebundene Säurereste in Freiheit gesetzt, die dadurch eine p_H-Erniedrigung des Chromleders bewirken. Durch Sumach wird keine so weitgehende p_H-Erniedrigung hervorgerufen, da die Sumachbrühen erhebliche Mengen puffernder Salze enthalten. Bei Einw. stärkerer pflanzlicher Gerbrühen auf neutralisiertes Chromleder werden die pflanzlichen Gerbrühen u. die nachbehandelten Chromleder sauer, da ein Teil der aus dem Chromleder in Frei-

heit gesetzten Säure von den pflanzlichen Brühen aufgenommen wird. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 20. 451—53. Okt. 1936.) MECKE.

A. Küntzel und H. Boensel, *Über die Einwirkung von Chromsalzen auf die Schmelzbarkeit und Mutarotation von Gelatinegelelen. Beiträge zu einer Theorie der Mineralgerbung*. V. (IV. vgl. C. 1936. II. 416.) Gelatineslg., die mit Chromalaunlsgg. bestimmter Konz. vermischt werden, erstarren zu Gelatinegelelen, die beim Erwärmen bis 100° nicht schmelzen. Jedoch zeigen sie noch weitgehend die für die Gel-Solumentw. charakterist. Drehungsänderung (Mutarotation). Mit steigenden Gerbstoffmengen (Chrom, Formaldehyd) wird die Mutarotation der gegebenen Gelatinegelele merklich herabgesetzt. Da bei denjenigen Chrommengen, die zur Gerbung des Gels (Aufhebung der Schmelzbarkeit) gerade ausreichen, die Mutarotation unveränderlich ist, so nehmen Vff. an, daß die Gelatinemelle in diesem Falle nur in sehr geringem Maße durchgerberbt ist. Bas. Al-Salze, die mit Gelatine ebenfalls Komplexsalze bilden, aber wegen gleichzeitiger Aufhebung der Aggregation eine Vernähungswrkg. (Gerbwrg., d. h. Aufhebung der Schmelzbarkeit) nicht ausüben, haben auch keinen hemmenden Einfluß auf die Mutarotation. Die geringe Hemmung der Mutarotation durch Chromsalze ist also nicht eine Folge der Komplexsalzbdg., sondern beruht auf der Vernähung der Hauptvalenzketten, die nur mit aggregierten, komplexbildenden Salzen möglich ist. (Collegium 1936. 576—88. Darmstadt, Techn. Hochschule, Inst. f. Gerbereichemie.) MECKE.

—, *Die Neutralisation von Chromleder*. Allgemeine Ausführungen über den Zweck der Neutralisation, der unterschiedlichen Wrkg. von Borax u. NaHCO₃, sowie der Ausführung u. Überwachung mittels Indicatoren. (Leather Trades' Rev. 69. 1358—60. 14/10. 1936.) MECKE.

Je. I. Malkiman, *Verarbeitung von Chromleder unter den Bedingungen eines abwechselnden erhöhten und verminderten Druckes*. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 15. Nr. 7. 35—39. Juli 1936.) SCHACHOWSKOY.

D. I. Mirliss und D. A. Deribass, *Synthetische Gerbstoffe aus Holz*. Es wird die Darst. einer Klasse synthet. Gerbstoffe besprochen, die durch Kondensation (u. darauf folgende Sulfurierung) von mit Säure hydrolysiertes Cellulose mit Kresol erhalten werden. — Abbau der Cellulose: 60 g Cellulosewatte wurden in einem Kupferautoklaven (2 l Inhalt) mit 1200 ccm 1%ig. Schwefelsäure etwa 6 Stdn. lang bei einem Druck von 5 at gehalten. Die Fl. wurde abgegossen u. der Rückstand getrocknet. — Kondensation: Das getrocknete Rk.-Prod. wurde in einem Autoklaven mit 150% Kreosot, 150% W. u. 2% Zinkchlorid (als Katalysator) 4 Stdn. lang auf etwa 140° erhitzt. — Sulfurierung: Es wird mit Schwefelsäure von 60° B_e, u. zwar je nach Beschaffenheit des Kondensationsprod. mit 1—2 Teilen auf 1 Teil „Harz“ sulfuriert. — Neutralisation: Etwa 20 ccm 0,1-n. NaOH auf 1 g Synthan. — Das mit derartigen Prodd. gegerbte Leder hat äußerlich Ähnlichkeit mit Leder, das mit Eichenholzextrakten gegerbt worden ist. Durchgerbungszahl 39,7; Rendementzahl 230. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 735—38. Juni 1936.) SCHACHOWSKOY.

—, *Verwendung der Schwefelfarbstoffe in der Lederfärberei*. Allgemeine Angaben über das Verh. der Schwefelfarbstoffe, sowie das Färben mit diesen. (Cuir techn. 25 (29). 320—21. 15/10. 1936.) MECKE.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: Wilhelm Neugebauer, Wiesbaden-Biebrich), *Beizen von tierischen Häuten* unter Verwendung von Enzymen, dad. gek., daß die Beizbrühen einen Zusatz von solchen organ. Basen enthalten, die einen höheren aliphat., hydroaromat. oder Cycloparaffinrest besitzen. Z. B. werden geäscherte u. enthaarte Kalbsblößen in üblicher Weise in einem Beizbad behandelt, das 0,75% einer der gebräuchlichen Pankreasenzyme enthaltenden Lederbeizen enthält. In der Lsg. befindet sich ein Zusatz von 0,02% trimethylierten Cocosfettaminen. Ferner kann man den Beizbrühen Trimethyldodecylammoniumchlorid, Benzylidimethylabietinylammoniumchlorid, N-Oxäthyltetradecylamin usw. zusetzen. (D. R. P. 636 471 Kl. 28a vom 9/9. 1934, ausg. 8/10. 1936.) SEIZ.

J. R. Geigy A.-G., Basel, *Lichtecht gerbende Stoffe*. Man läßt Phenolmonosulfonsäure, Harnstoff (I) u. HCHO (II) bzw. das aus I u. II erhaltliche Kondensationsprod. in kongosaurer Lsg., gegebenenfalls bei erhöhter Temp., so lange aufeinander einwirken, bis in W. I. Stoffe erhalten werden, worauf man auf eine Acidität

von $pH = 2-4$ einstellt. — 100 (Teile) Reinphenol u. 100 Oleum ($26\%_{10}$) werden unter Kühlen auf $100-110^{\circ}$ erhitzt; dann werden unter Kühlung 50 W. zugegeben, wobei die Temp. unter 50° gehalten wird, worauf man die Reaktionsmasse mit 40 I versetzt. Bei einer Acidität der Phenolsulfonsäure von 10 g gleich 48,5 cem n-NaOH-Lsg. gibt man 180 g Kalilauge von $29,3\%_{10}$ u. rasch noch 130 II ($30\%_{10}$) zu u. erhitzt am Rückfluß zum Kochen, bis eine Probe beim Verdünnen mit W. klar l. bleibt. Zum Schluß wird mit H_3PO_4 auf die Acidität von $pH = 2-4$ angesäuert. (Schwz. P. 184 317 vom 2/5. 1935, ausg. 1/8. 1936. D. Prior. 11/5. 1934.) SCHWECHTEN.

Turner Tanning Machinery Co., Portland, Me., übert. von: **John J. Callahan**, Peabody, Mass., V. St. A., *Herstellung von Samledern*, dad. gek., daß man die gescherten, gebeizten u. gepickelten Häute u. Felle zunächst im Walkfaß mit einer Suspension von inerten Stoffen, insbesondere Lithoponen oder Kreide, walkt u. dann auf der Entfleischmaschine den Narben entfernt, gerbt, fettet, färbt u. fertig zurichtet. (A. P. 2 054 069 vom 24/8. 1935, ausg. 15/9. 1936.) SEIZ.

W. R. Atkin and F. C. Thompson, Procter's Leather chemists' pocket-book: a short compendium of analytical methods. 3rd ed. rev. and enl. London: Spon 1936. (302 S.). 15 s.
Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Begr. v. Max Bergmann. Fortgef. v. Wolfgang Grassmann. Bd. 3, T. 1. Wien: Springer (Auslieg.: Springer, Berlin) 1936. 4^o. M. 148.—

3. Das Leder, I. Zurichtg. u. Prüf. d. Leders. Hrg. v. M. Bergmann. (XV, 1045 S.)

XXIV. Photographie.

W. E. Forsythe und M. A. Easley, *Photographische Wirksamkeit der Strahlung einer Anzahl photographischer Lichtquellen*. Vff. besprechen verschiedene Lampentypen für photograph. Zwecke (Blitzlichtlampen, Hochleistungsglühlampen) hinsichtlich ihrer ausgesandten Lichtenergie u. ihrer Verwendung bei verschiedenen Emulsionstypen. (J. opt. Soc. America 26. 310—12. Aug. 1936. Cleveland, Ohio, General Electric Comp.) KU. MEYER.

Bernhard H. Nichols und J. C. Root, *Ein verbessertes Verfahren zur Reproduktion von Röntgenfilmen*. Vff. beschreiben einen App., mit dem mittels einer Kleinbildkamera Positive von Röntgennegativen auf 35-mm-Film hergestellt werden können. (Radiology 27. 362—64. Sept. 1936. Cleveland, Ohio.) KU. MEYER.

Th. Hövel, *Praktisches Kennzeichnen von Röntgenfilmen*. Die Nachteile der bisherigen Methoden zur Kennzeichnung von Metallschweißstellen, die röntgenograph. untersucht werden sollen, werden besprochen. Als prakt. Mittel zur Kennzeichnung hat sich ein Mennigekitt erwiesen, in den die erforderlichen Zeichen eingepreßt werden. (Stahlbau 9. 151. 11/9. 1936. Beil. zu Bautechn. Dortmund.) KU. MEYER.

P. Chastel, *Einige Rezepte für den photographischen Druck auf Geweben*. Tränken des mit NaCl geklotzten Gewebes mit $AgNO_3$, Auflegen der Schablone, Belichten. Lösen des unbelichteten $AgCl$ durch Thiosulfat. Für reinschwarze Töne behandeln mit Goldtonsalz oder kurz belichten u. mit Pyrogallol entwickeln. Tönen des Ag -Bildes mit rotem Blutlaugensalz u.: Ferroammoniumsulfat (blau), $CoCl_2$ (grün), Urannitrat u. Citronensäure (rotbraun), u. Na_2S (sepia). Einfärben des Silberbildes durch Umsetzen des Ag zu unl. Ferrocyaniden u. Färben mit bas. Farbstoffen. Es wird z. B. mit einer Lsg. behandelt, die im Liter W. 60 g Ferricyankalium, 40 g Pb -Nitrat u. 50 g Eg. enthält. Es ergibt sich dann: $4 Ag + 2 (FeCy)_2 Pb_3 = FeCy_2 Ag_4 + 3 (FeCy)_2 Pb_2$. Das nun farblose Bild wird mit $CuCl_2$ behandelt, das entstandene Cupriferrrocyanid mit Chinon zum Cuprosalz reduziert u. in üblicher Weise mit Eg. bei $80-90^{\circ}$ mit bas. Farbstoffen gefärbt. (Rev. gén. Teinture, Impress. Blanchiment, Apprêt 14. 621—25. Sept. 1936.) FRIEDE.

Radio Corp. of America, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Tonaufzeichnungen*. Die Rückseite des Films ist mit einer elektr. leitenden Schicht bedeckt. Dieser Überzug ist in zwei Teile geteilt von variabler Oberfläche, wodurch eine Wellenlinie entsteht, die den Impulsen des aufzuzeichnenden Tons entspricht. Die eine Hälfte dieser Schicht wird auf elektrochem. Wege aufgebracht. (Belg. P. 412 462 vom 25/11. 1935, ausg. 14/4. 1936. A. Prior. 30/11. 1934.) FUCHS.

J. O. Van Leer, Waco Park, Holland, *Herstellung photographischer Tonaufzeichnungen*. Die Wellenlänge des Tonaufzeichnungslichtes ändert sich im Zusammenhang mit dem aufzunehmenden Ton, während das Tonaufnahmephotomaterial für be-

stimmte Wellenlängen eine besondere Empfindlichkeit hat (?; der Referent). (Belg. P. 411 325 vom 18/9. 1935, ausg. 11/2. 1936. Holl. Prior. 23/8. 1935.) FUCHS.

Arthur Dultgen, Queens Village, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Tiefdruckformen*. Ein nach einem Halbtonnegativ durch einen Raster hergestelltes Positiv wird auf ein lichtempfindliches Pigmentpapier kopiert, das auf eine Druckplatte oder -walze übertragen wird, worauf diese geätzt wird. (A. P. 2 040 247 vom 9/2. 1933, ausg. 12/5. 1936.) GROTE.

Walter S. Marx, Port Washington, N. Y., V. St. A., *Herstellung photomechanischer Druckformen*. Ein Halbtonnegativ wird durch einen Raster auf lichtempfindliches Papier kopiert. Dann werden bestimmte Teile des Positivs von einem photograph. hergestellten Positiv in Schwarz-Weiß (Strichzeichnung) überlagert. Von dem so kombinierten Positiv wird im reflektierten Licht u. ohne Raster ein Negativ hergestellt, das zur Erzeugung der Druckform dient. (A. P. 2 048 876 vom 10/10. 1933, ausg. 28/7. 1936.) GROTE.

Porzellanfabrik Kahla, Kahla, Thüringen (Erfinder: **Werner Rath**, Bad Klosterlausnitz, Thüringen), *Herstellung photographischer Kontraste bzw. Bilder*, dad. gek., daß 1. als lichtempfindliche Stoffe gesinterte titandioxydhaltige, keram. Massen in Form von Platten u. sonstigen zweckentsprechenden Formen dienen; — 2. der Titandioxydgeh. der lichtempfindlichen keram. M. vorzugsweise zwischen 70 u. 100% gehalten wird. 2 weitere Ansprüche. — Das gesinterte TiO_2 kann auch gemahlen mit einem Bindemittel gemischt auf beliebige Unterlagen wie Glas, Metall, Holz, Celluloid, Papier o. dgl. aufgetragen werden. Als Bindemittel kommen *Gelatine, Kollodium, Kunstharze, Wasserglas* in Frage. Besonders gut mit ultraviolettem Licht entstehen grünlichgraue Kopien, die durch Erwärmen beliebig wieder zum Verschwinden gebracht werden können, so daß dieselbe Schicht öfters verwendbar ist. (D. R. P. 684 306 Kl. 57 b vom 21/3. 1934, ausg. 31/8. 1936.) FUCHS.

Philco Radio & Television Corp., Philadelphia, übert. von: **Lawrence J. Pearson**, Wyncote, Pa., V. St. A., *Behandlung von zu photographierenden Holzmaserungen*. Das Holz wird zunächst mit einer Lsg. zum Ätzen der Maserungen u. zum Befreien der Poren von Säften o. dgl., beispielsweise mit 10%ig. NaOH, behandelt, worauf das Holz, z. B. mit einer 30%ig. Lsg. von H_2O_2 , gebleicht wird. Das Holz wird dann mit einem farblosen, für die Füllmittel, wie gepulverten Gips, Mg-Silicat, PbO u. Pigmente, undurchlässigen Stoff überzogen, auf den die Füllmittel aufgebracht werden, die nur die Poren u. Vertiefungen der Maserungen ausfüllen. Durch diese Behandlung wird die photograph. Reproduktion der Maserungen erleichtert. (A. P. 2 050 118 vom 4/4. 1936, ausg. 4/8. 1936.) GROTE.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder: **Nikolai Budiloff** und **Gerhard Hennig**), Berlin, *Erzeugung von Mehrfarbentwürfen auf Aluminium oder seinen Legierungen*, die nach bekannten Verff. elektrolyt. oxydiert u. mit lichtempfindlichen Stoffen imprägniert sind, durch Herst. mehrerer photograph. Teilbilder, dad. gek., 1. daß als rotes Teilbild ein erhitztes goldgetontes Ag-Bild, als gelbes Teilbild ein erhitztes Eisenblaubild u. als blaues Teilbild ein nicht erhitztes Eisenblaubild benutzt wird. — 2. daß zu dem Dreifarbenbild noch ein Schwarzdruck hinzugefügt wird, der mit Hilfe eines filterlos erzeugten Negativs auf das Dreifarbenbild aufkopiert wird. (D. R. P. 635 990 Kl. 57 b vom 6/7. 1935, ausg. 29/9. 1936.) GROTE.

Oxford Varnish Corp., Detroit, Mich., übert. von: **Charles P. Stirling**, Wilmington, Mass., V. St. A., *Tiefdruckform für Textildruck*. Das zu reproduzierende Original wird zunächst durch einen Halbtonraster kopiert. Die Kopie wird unter Benutzung eines Tiefdruckrasters auf Pigmentpapier kopiert, das auf die Druckplatte oder -walze übertragen wird, worauf diese geätzt wird. Die so hergestellte Tiefdruckform enthält also eine Kombination von Halbtonraster u. Tiefdruckraster. Vgl. A. P. 2 010 042; C. 1935. II. 3624. (A. P. 2 039 195 vom 9/11. 1931, ausg. 28/4. 1936.) GROTE.

James Murray, Forest Hall, England, *Wiedergewinnung von Silber aus Thio-sulfatlösungen*. In die Lsg. werden Elektrodenplatten verschiedenen Metalls eingetaucht. Zwischen den Platten, die mit einem nicht leitenden Stoff überzogen sind, ist eine poröse Zwischenschicht angeordnet. (E. P. 451 703 vom 16/2. 1935, ausg. 10/9. 1936.) GROTE.