

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band I.

Nr. 9.

2. März.

Geschichte der Chemie.

W. Schrader, *Dr. phil. Dr. Ing. e. H. Hermann Claassen. Zu seinem 75. Geburtstage.* Würdigung des Lebenswerkes des Altmeisters der Zuckerindustrie, Dr. H. CLAASSEN, u. seiner Bedeutung für diesen Industriezweig. (Ztrbl. Zuckerind. **39**. 1143. 21/11. 1931.) NIKLAS.

—, *Otto Ruff zum sechzigsten Geburtstage 30. Dezember 1931.* (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **203**. 1—2. 30/12. 1931.) R. K. MÜLLER.

Henry A. Miers, *Thomas Vipond Barker; 1881—1931.* Kurze Biographie u. Überblick über die größtenteils kristallograph. Arbeiten BARKERS. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3344—48. Dez.) OSTERTAG.

—, *August Bernthsen.* Nachruf für den am 26. Nov. 1931 verstorbenen bedeutenden Forscher u. langjährigen Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums der Bad. Anilin- u. Sodafabrik. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. Abt. A. 21—22. 6/1. 1932.) LB.

—, *Harold Baily Dixon; 1852—1930.* Ausführliche Lebensbeschreibung u. Würdigung seiner größtenteils die physikal. Chemie der Verbrennungsvorgänge betreffenden Arbeiten. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3349—68. Dez.) OSTERTAG.

G. Grube, *Fritz Foerster.* Nachruf. (Angew. Chem. **42**. 57—59. 16/1. 1932.) BERG.

W. J. Pope, *Charles Thomas Heycock; 1858—1931.* Würdigung seiner Lehrtätigkeit u. seiner metallograph. Forschungen. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3368—71. Dez.) OSTERTAG.

Geo. Patchin, *Charles Alexander Keane; 1864—1931.* (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3371—72. Dez.) OSTERTAG.

—, *Robert Law; 1870—1930.* (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3373. Dez.) OG.

Lockemann, *Otto Liesche.* Nachruf für den am 18. Nov. 1931 verstorbenen Chemiker. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. Abt. A. 21. 6/1. 1932.) LINDENBAUM.

—, *Lord Melchett 1868—1930.* Biograph. über ALFRED MORITZ MOND (Baron MELCHETT OF LANDFORD), besonders seine Bedeutung für die BRUNNER-MOND-Werke. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **131**. II—V. 1931.) SKALIKS.

—, *Lord Melchett; 1868—1930.* Schilderung des Lebenswerkes von LORD MELCHETT (ALFRED MORITZ MOND) u. seiner Bedeutung für die chem. Industrie Englands. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3374—79. Dez.) OSTERTAG.

Paul Baud, *Henri Moissan.* Würdigung seiner Leistungen anlässlich der 25-jährigen Wiederkehr seines Todestages. (La Nature **1931**. II. 443—44. 15/11. 1931.) SKALIKS.

Frank T. Gucker jr., *C. C. Person: Ein Vorkämpfer in der experimentellen und theoretischen Thermochemie.* (Journ. chem. Education **8**. 2398—2403. Dez. 1931. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) KLEVER.

—, *John Edward Purvis; 1862—1930.* Kurze Übersicht über seine Arbeiten auf dem Gebiet der seltenen Erden u. der Absorptionsspektren von organ. Verb. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3380—83. Dez.) OSTERTAG.

—, *Henry Droop Richmond; 1867—1931.* (Journ. chem. Soc., London **1931**. 3383. Dez.) OSTERTAG.

Hans Meyer, *Hermann Thoms.* Nachruf auf den am 28. November 1931 verstorbenen Ordinarius für pharm. Chemie an der Univ. Berlin. (Apoth.-Ztg. **46**. 1542. 2/12. 1931.) HARMS.

Ernst Urban, *Hermann Thoms.* Nachruf. (Pharmaz. Ztg. **76**. 1349—50. 2/12. 1931.) HARMS.

Georg Urdang, *Hermann Thoms.* Lebenslauf u. Nachruf. (Pharmaz. Ztg. **76**. 1350—51. 2/12. 1931.) HARMS.

Adolf Rising, *Hermann Thoms.* Nachruf. (Svensk farmac. Tidskr. **35**. 658—59. 10/12. 1931.) WILLSTAEDT.

- , *Hermann Thoms*. Nachruf für den am 28. Nov. 1931 verstorbenen bedeutenden pharmazeut. Chemiker. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. Abt. A. 22—23. 6/1. 1932.) LB.
- Albert Ellmer**, *Otto Wallach und seine Bedeutung für die Industrie der ätherischen Öle*. (Ztschr. angew. Chem. 44. 929—32. 18/11. 1931.) ELLMER.
- E. Grüneisen**, *Emil Warburg*. Nachruf mit biograph. Daten u. Hervorhebung der bedeutsamsten Leistungen des Forschers. (Ann. Physik [5] 11. 521—24. 27/10. 1931.) GURIAN.
- , *Thomas Barlow Wood; 1869—1929*. Kurzer Überblick über seine agrikulturnchem. u. tierphysiolog. Arbeiten. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3384—86. Dez.) OSTERTAG.
- William Kirkby**, *John Dalton, F. R. S.* Das Leben DALTONS, sein Wirken als Lehrer der pharmazeut. Chemie wird geschildert. (Chemist and Druggist 115. 16—17. 4/7. 1931.) P. H. SCHULTZ.
- Max Speter**, *Lavoisieriana*. Die Behauptung, die Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung des Stoffes sei LAVOISIER zu verdanken, wird an Hand geschichtlicher u. dokumentar. Belege als irrtümlich nachgewiesen. (Chem.-Ztg. 55. 993—94. 29/12. 1931.) HELLRIEGEL.
- Max Speter**, *Aus der Vor- und Frühgeschichte des Düngerknochenmehls und des Superphosphates*. Briefwechsel zwischen Graham und Liebig. (Vgl. C. 1932. I. 622.) 1854 bildete sich unter Führung von THOMAS GRAHAM ein engl. Komitee, welches LIEBIG in Anerkennung seiner Verdienste um die Agrikulturnchemie ein Ehrengeschenk im Werte von 20000 Mark überreichte. Die Begleitadresse hierzu u. die Dankantwort LIEBIGS werden wiedergegeben. (Superphosphate 4. 285—89. Dez. 1931.) W. SCHULTZ.
- Walter König**, *Zur Geschichte der Entdeckung des kritischen Zustandes*. G. G. SCHMIDT-Gießen stellte schon 1823 die Hypothese auf, daß die D. von Fl. u. Dampf bei einer hohen Temp. gleich u. die Verdampfungswärme Null wird; aber er hat keine Beziehung zu CAGNIARD DE LA TOURS gleichzeitigen Verss. gefunden. (Ann. Physik [5] 11. 985—86. 12/12. 1931.) W. A. ROTH.
- H. Runne**, *Entwicklung der praktischen Pharmazie während der letzten 400 Jahre*. (Časopis Československého Lékárníctva 11. 296—299. 320—24. 15/12. 1931. — C. 1931. II. 1242.) MAUTNER.
- , *Pharmazeutische Entdeckungen*. Aufzählung von Entdeckungen, meist auf chem. Gebiet, die Apothekern zu verdanken sind. (Amer. Journ. Pharmac. 103. 489 bis 491. Sept. 1931.) HERTER.
- G. Malcolm Dyson**, *Zinn in Chemie und Pharmazie*. II. Verbindungen und Anwendung des Zinns. (I. vgl. C. 1932. I. 622.) Die Kenntnis von allotropen Modifikationen, Verbb. u. ihre Anwendung in früheren Zeiten. (Pharmac. Journ. 126. 498—99. 1931.) P. H. SCHULTZ.
- Wilhelm Ostwald und Eberhard Brauer**, *Platin als weltgeschichtlicher Faktor*. Die Bedeutung des Pt als Katalysator bei der Oxydation von NH₃ wird geschildert. Die geschichtliche Entw. des Prozesses von den ersten Verss. im Laboratorium von OSTWALD bis zur techn. Großproduktion wird dargestellt. (Festschr. fünfzigjähr. Bestehen Platinschmelze G. SIEBERT, Hanau 1931. 240—56. Großbothen; Miltitz. Sep.) SKALIKS.
- R. T. Rolfe**, *Die Frühgeschichte der Metallurgie*. IV. Die Metallbearbeiter Kretas. V. Geldumlauf und Münzen der Frühzeit. Mit W. H. Allen: VI. Die ersten britischen Metallbearbeiter. VII. u. VIII. Das Bronzezeitalter in Europa. (III. vgl. C. 1929. I. 133.) (Metal Ind. [London] 34. 119—22. 173—76. 605—07. 35. 483—486. 39. 3—6. 459—60. 485—86. 20/11. 1931.) LESZYNSKI.
- John Sebelien**, *Zur chemischen Zusammensetzung der vorhistorischen Bronzen*. Aus der Unters. von 24 Proben ergibt sich, daß in Ägypten die reine Cu-Zeit bis etwa auf 4000 v. Chr. zurückgeht, während wirkliche Bronzen nicht vor etwa 1200 v. Chr. auftraten. Das Cu stammt aus den Gruben im Sinaibezirk. In Norwegen scheint das Cu-Zeitalter zu fehlen. (Chem.-Ztg. 55. 973—74. 19/12. 1931. Oslo.) R. K. MÜLLER.
- H. D. Conant**, *Geschichtlicher Überblick über das Schmelzen und Raffinieren von gediegenem Kupfer*. Histor. Darst. der Entw. der Kupferhüttenindustrie des Lake Superior-Gebietes in den letzten 100 Jahren. (Mining Congress Journ. 17. 531—32. Okt. 1931.) NIKLAS.
- James Fisher**, *Geschichte des Lake Superior-Kupfergebietes*. Überblick über die Geschichte des Lake Superior-Gebietes. Erste verbürgte Nachrichten über Funde von gediegenem Kupfer finden sich in einem Buche von LAGARDE vom Jahre 1636.

Beginn der Nutzbarmachung der Erzlagerstätten im Jahre 1844, auf Grund der Expeditionsberichte von DOUGLAS HOUGHTON durch die Gründung der LAKE SUPERIOR COPPER Co. (Mining Congress Journ. 17. 468—71. Okt. 1931.) NIKLAS.

M. A. Iljinski, *Hundert Jahre Anthracen*. Bericht über die Struktur von Anthracen u. Phenanthren, das Anthracenöl, die Reinigung des Anthracens, die Verf. zur Gewinnung des Carbazols, die Alizarinsynthesen usw. (Anilinfarbenind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyschlennost.] 1931. No. 2—3. 4—19.) SCHÖNFELD.

R. J. Roberts, *Färberei in längst vergangenen Tagen*. X. *Waid und Indigo*. (IX. vgl. C. 1931. II. 3074.) Gewinnung des Indigoblaus aus *Waid*, Verknüpfung u. Anwendung, im besonderen auf Seide. (Dyer Calico Printer 66. 465—66. 30/10. 1931.) FRIEDEMANN.

R. J. Roberts, *Färberei in längst vergangenen Tagen*. XI. *Indigo, Sächsisch-Blau und Preussisch-Blau*. (X. vgl. vorst. Ref.) (Dyer Calico Printer 66. 575. 27/11. 1931.) FRIEDEMANN.

R. J. Roberts, *Färberei in längst vergangenen Tagen*. XII. *Grüne Töne*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Grün auf Indigo- oder Gelbholzgrund. *Sächsisch-Grün u. Englisch-Blau* auf Seide. (Dyer Calico Printer 66. 629—30. 11/12. 1931.) FRIEDEMANN.

Erich Friedrich, *Aus der Entwicklung der Färbereitechnologie*. Angaben über in früheren Zeiten zum Färben benutzte pflanzliche u. anorgan. Färbemittel. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 10—11. 6/1. 1932. Meerane.) STÜVERN.

C. D. Mell, *Kurze Geschichte der Fustik- (Gelbholz-) Industrie*. (Textile Colorist 53. 604—07. 687—90. Okt. 1931.) FRIEDEMANN.

Franz M. Feldhaus, „*Teer*“ im ältesten Lexikon. Mitteilung des aus dem Jahre 1745 stammenden Artikels „*Teer*“ aus ZEDLERS Universalexikon. (Teer u. Bitumen 29. 417—18. 1/10. 1931. Berlin-Tempelhof.) SCHUSTER.

Franz M. Feldhaus, *Bitumen und Asphalt Anno 1733*. Mitteilung von Artikeln über Bitumen u. Asphalt aus ZEDLERS Universalexikon. (Teer u. Bitumen 29. 489 bis 490. 20/11. 1931. Berlin-Tempelhof.) SCHUSTER.

C. Schünhoff, *Die ersten Anfänge des rheinischen Braunkohlenbergbaues*. (Braunkohle 30. 989—94. 1012—20. 21/11. 1931. Köln-Braunsfeld.) BENTHIN.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Maurice Copisarow, *Periodizität und ihre Grundlagen*. (Chem. News 143. 341—47. 27/11. 1931. — C. 1931. I. 2965.) SKALIKS.

Setsumo Tamaru, Kengo Siomi und Masaaki Adati, *Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen*. I. *Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage*. Es wird eine besondere Form der *Hochtemperaturvakuumwaage* beschrieben, welche die genaue u. bequeme Verfolgung der Gewichtsänderung eines festen Stoffes bei beliebiger Temp. im Vakuum oder in einer beliebigen Gasatmosphäre gestattet. Mit dieser Waage u. einer neuen *Differentialmethode* wurden nebeneinander die *Dissoziationsgleichgewichte* von CaCO_3 zwischen 614° u. 891° neu bestimmt. Es zeigte sich, daß der Dissoziationsdruck von der Zus. des Rückstandes vollkommen unabhängig ist u. deshalb sich weder bas. Carbonat noch feste Lsg. von CaCO_3 u. CaO bildet. Der *Dissoziationsdruck* des CaCO_3 läßt sich gut durch die Gleichung $\log p = -39\,670/4,575T + 10,385$ wiedergeben. Daß die *Wärmetönung* der Rk. in dem gemessenen Temp.-Bereich sich tatsächlich auf ca. $39\,670$ cal beläuft, läßt sich aus der *Wärmetönung* bei gewöhnlicher Temp. u. aus den spezif. Wärmen der Rk.-Komponenten nach dem KIRCHOFFSchen Satz berechnen. Aus der *Wärmetönung* der therm. Dissoziation des CaCO_3 bei hoher Temp. ergab sich innerhalb des untersuchten Temp.-Bereichs die Reaktionsisochore zu: $\log p = -9220/T + 1,70 \log T - 0,00149 T + 1,443 \cdot 10^{-7} T^2 + 7,181$ in vollkommener Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 157. 447—67. Okt. 1931.) COHN.

Naoto Kameyama und Sojiro Oka, *Der Gleichgewichtsdruck bei der Kalkstickstoffbildung*. Nach Vers., bei denen ein Gemisch von CaCN_2 , C u. etwas CaC in einem Ni-Rohr, nach vorherigem Abpumpen eventuell vorhandener Nebenprodd. (H_2O , CO_2 u. CO) unter einem kontrollierten N-Druck bis auf 1200° erhitzt wurde, gilt für den Gleichgewichtsdruck p des N in mm $\log p = -54,800/R T + 10,385$. Vff. leiten daraus als Rk.-Wärme für $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ für 950° bis 1200° $+54,800$ kcal ab. Da diese Zahl nicht mit der für Zimmertemp. calorimetr. gefundenen $+72,700$ kcal (vgl. C. 1927. II. 1548) im Einklang steht, wird angenommen, daß zwischen Zimmertemp.

u. 1000° noch ein exothermer Prozeß vor sich geht, etwa das Lösen von CaC_2 in CaCN_2 . (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 325B—27B. 1931.) ELSTNER.

G. Austerweil, *Darstellung und Reinigung von Salzen unter Anwendung von Zeolithen*. Die Basenaustauschr. eignet sich zur Bereitung reiner Salze u. zur Reinigung von verunreinigten Salzen. Um z. B. KNO_3 zu erhalten, muß man eine 1 Gramm-äquivalente enthaltende $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit einer Zeolithmenge, welche mit 1 Gramm-äquivalent K gesätt. ist, reagieren lassen. Die dabei notwendige Zeolithmenge ergibt sich aus der Gleichung: $n = \lg T / \lg(1 - a)$, wo n die erforderliche Menge des Zeoliths, a der Austauschcoeff., d. h. die Menge des in die Lsg. eingetretenen K in Gramm-äquivalent u. T der Geh. des in der Fl. verbliebenen auszutauschenden Ions sind. — Bei der Reinigung von Salzen, deren Geh. an Verunreinigungen 1 Gramm-äquivalent beträgt, u. wo T die gesamte zulässige Menge der Verunreinigungen in der Endlsg. darstellt, gilt die Beziehung: $n = (\lg T - \lg I) / \lg(1 - a)$. Diese Formel wurde von Vf. nachgeprüft, insbesondere an der Reinigung von techn. Co-Nitrat. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1013—16. 23/11. 1931.) GURIAN.

Harold Simmons Booth und Bernard A. Starrs, *Das System: Natriummethylsilycat-Natriumfluorid*. Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaF}$ hat einen eutekt. Punkt bei $28,5 \pm 1,0$ Gew.-% NaF in der Schmelze u. bei einer Temp. von $913^\circ \pm 2,0^\circ$. Der F. von Na_2SiO_3 wurde neu zu 1039° , der F. von NaF, das zweimal aus W. umkrystallisiert u. nur im elektr. Ofen erhitzt wurde, zu $995^\circ \pm 1^\circ$ bestimmt. — Es wird weiter das System *Natriumsilycat-Natriumfluorid* untersucht. Auch dieses scheint eutekt. Natur zu sein, mit einem eutekt. Punkt bei $798^\circ \pm 3^\circ$ u. $13,5 \pm 5$ Gew.-% NaF in der Schmelze. (Journ. physical Chem. 35. 3553—57. 1931.) COHN.

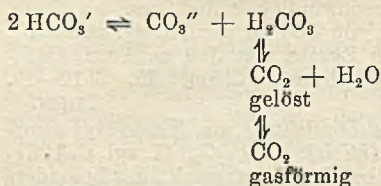
Kosaku Masaki, *Über die Zusammensetzung des Cyanidkomplexradikals von Metallen*. Teil III. *Zinkcyanidkomplexradikal*. (II. vgl. C. 1931. II. 3199.) Titrimetr. wird, wie bei l. c. u. C. 1929. II. 2553 angegeben wurde, festgestellt, daß beim Zusammengeben von Lsgg. von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ u. NaCN $[\text{Zn}(\text{CN})_3]^-$, mit Lsgg. von ZnSO_4 oder $\text{Zn}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2$ u. NaCN-Lsg. dagegen $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ entsteht. Außerdem werden auf Grund von Bestst. der Potentialdifferenz zwischen einer Zn-Elektrode u. Lsgg. wechselnder Mengen von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ bzw. ZnSO_4 in 0,5177-molarer NaCN-Lsg. unter Zuhilfenahme des Potentials Zn/Zn^{++} u. bei Berücksichtigung der H-Ionenkonz. der Lsgg. die Größen $K_1 = [\text{Zn}(\text{CN})_3^-] / [\text{Zn}^{++}] [\text{CN}]^3$ u. $K_2 = [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] / [\text{Zn}^{++}] [\text{CN}]^4$ berechnet u. konstant gefunden. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 89—94. 1931. Yokohama, Higher Technical School.) ELSTNER.

Kosaku Masaki, *Über die Zusammensetzung des Cyanidkomplexradikals von Metallen*. Teil IV. *Nickelcyanidkomplexradikal*. (III. vgl. vorst. Ref.) Auf die gleiche Weise wie bei den komplexen Zn-Cyaniden, vgl. vorst. Ref., wird die Bldg. komplexer Ni-Cyanide bei der Einw. von NaCN auf $\text{Ni}(\text{CN})_2$ u. NiSO_4 u. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ untersucht u. gefunden, daß $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ gebildet wird. Aus Potentialdifferenzmessungen zwischen einer Ni-Elektrode u. Lsgg. von $\text{Ni}(\text{CN})_2$ in 0,7852-molaren NaCN-Lsgg. wird berechnet, daß $K = [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] / [\text{Ni}^{++}] [\text{CN}]^4$ konstant ist. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 233—36. Sept. 1931. Yokohama, Higher Technical School.) ELSTNER.

J. E. Orlow, *Über den Einfluß neutraler Elektrolyte auf die Aggressivität des Wassers gegenüber Calciumcarbonat*. Vf. untersucht im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1930. II. 2292) die Fällungsgeschwindigkeit von CaCO_3 in Ggw. von Elektrolyten. Es werden 1%ig. NaCl-, Na_2SO_4 -, MgCl_2 - u. MgSO_4 -Lsgg. untersucht, u. Verss. mit überschüssig zugesetzten Ca^{++} - bzw. HCO_3^- -Ionen durchgeführt. Die Verss. zeigen, daß die Wrkg. der H^+ - u. HCO_3^- -Ionen sich auch bei Anwesenheit von neutralen Elektrolyten in der Lsg. durch die vom Vf. aufgestellte Gleichung wiedergeben läßt. Es werden nur die Koeff. der Gleichung, nicht aber der allgemeine Verlauf des Prozesses geändert. Die Veränderung der Koeff. entspricht ungefähr derjenigen Veränderung, welche durch die Änderung der Ionenaktivität in konz. Elektrolytlsgg. hervorgerufen werden kann. Es wird eine Formel abgeleitet, mit der man die Aggressivität einer beliebigen Elektrolytlsg. berechnen kann. Die Aggressivität ist bestimmt durch das Verhältnis zwischen den Konz. der H^+ - u. HCO_3^- -Ionen in der Lsg. vor u. nach dem Eintreten des Gleichgewichtes. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 200. 87—104. 28/8. 1931. Moskau, Staatl. Chem.-Pharmaz. Forschungsinst., Analyt. Abt.) JUZA.

R. Stumper, *Untersuchungen über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzersetzung in wässriger Lösung*. I. *Die Zersetzung reiner Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösungen in der Siedehitze*. In Erweiterung der früheren Unterss. (vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 179 [1924]. 266; C. 1924. II. 1780) wird nun die therm. Zers.

von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ u. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ in sd. wss. Lsg. untersucht. Der Zerfall von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ist eine Rk. 2. Ordnung, $d x/d t = K[\text{HCO}_3]_2^2$, u. läßt sich am besten durch nebenst. Gleichung wiedergeben. Der monomolekulare Zerfall von H_2CO_3 u. die CO_2 -Entbindung können u. U. die Rk.-Geschwindigkeit bestimmen, so daß die K -Berechnung oft einen monomolekularen Rk.-Verlauf ergibt.



Die Ermittlung der Zerfallsgeschwindigkeit von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ergibt Werte, die zwischen 1. u. 2. Rk.-Ordnung liegen. Im Konz.-Bereich von 0,0025—0,020 n geht die Rk.-Ordnung mit Fallen der Konz. vom monomolekularen zum bimolekularen Verlauf über. Bei niedriger Konz. strebt also die Zers. dem Idealfall $2 \text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{CO}_3$ zu; bei hohen Konz. überwiegen die monomolekularen Vorgänge, besonders die Hydrolyse: $\text{MgCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$. Oberhalb 0,030-n. wird der Zerfall wieder bimolekular, da dann MgCO_3 bzw. $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als beständiger Bodenkörper auftritt, so daß die Hydrolyse zurücktritt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 227—60. 24/12. 1931. Esch-Belval [Luxemburg], Chem.-Metallograph. Vers.-Anstalt der Hütte Rothe Erde.) LORENZ.

R. Stumper, *Untersuchungen über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzersetzung. II. Die Bicarbonatzersetzung in Calcium- und Magnesiumbicarbonatmischlösungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Zers.-Geschwindigkeit von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -u. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsgg., in denen gleichviele Kationen u. Anionen vorhanden sind, ist von dem Mischungsverhältnis abhängig; mit steigender Mg-Konz. wird die Bicarbonatzers. verlangsamt. Die Zers.-Geschwindigkeiten der Mischungen liegen zwischen denen der reinen Lsgg. gleicher Gesamtkonz. In Ca-reichen Mischungen ist die Rk.-Ordnung 2, in Mg-reichen 1,5. Die Zers. verläuft in 2 Stufen; zunächst werden von den entstehenden CO_3 -Ionen die Ca-Ionen, dann die Mg-Ionen ausgefällt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 261—69. 24/12. 1931. Esch-Belval [Luxemburg], Chem.-Metallograph. Vers.-Anstalt der Hütte Rothe Erde.) LORENZ.

R. Stumper, *Untersuchungen über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzersetzung. III. Einfluß der Verdampfungsgeschwindigkeit und der freien Kohlensäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Bicarbonate.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der Übergang von CO_2 aus der Lösungs- in die Gasphase ist bei der therm. Bicarbonatzers. teilweise reaktionsbestimmend. Vf. untersucht die Abhängigkeit der Zers.-Geschwindigkeit von der Verdampfungsgeschwindigkeit der Lsg. In 0,005-n. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsgg. besteht zwischen Zers.-Geschwindigkeit u. Verdampfungsgeschwindigkeit im untersuchten Bereich (2,65—7,14 ccm/Min.) direkte Proportionalität. Mit steigendem Geh. an freier CO_2 fällt die Zers.-Geschwindigkeit der Ca- u. Mg-Bicarbonatlsgg. Bei $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ treten dabei noch nicht geklärte Unstetigkeiten auf. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 270—76. 24/12. 1931. Esch-Belval [Luxemburg], Chem.-Metallograph. Vers.-Anstalt der Hütte Rothe Erde.) LORENZ.

J. K. Dixon, *Der Temperaturkoeffizient der thermischen Zersetzung von Ammoniak an Platin.* Für die Aktivierungsenergie der therm. Zers. von Ammoniak an der Oberfläche einer Anzahl von Metallen wurde für eine ganze Reihe von Metallen bis zu 800° 40—50 kcal/Mol gefunden. Für Pt fanden SCHWAB u. SCHMIDT (C. 1929. II. 1126) für Drucke unter 25 mm 44, oberhalb 25 mm dagegen 144 kcal. Da Vf. gerade eine geeignete App. für dynam. Messungen zur Verfügung stand (vgl. C. 1931. II. 529), wurde die Frage nochmals untersucht. Die bei 772 — 858° unter Verwendung von Pt-Netz durchgeführten Messungen ergaben, daß die Zers.-Geschwindigkeit dem NH_3 -Druck proportional u. dem H_2 -Druck umgekehrt proportional ist. Steigt der H_2 -Druck, so erreicht seine verzögernde Wrkg. einen konstanten Wert u. die Rk. erfolgt in bezug auf NH_3 unimolekular. Für die Aktivierungswärme fand man 40 kcal/Mol, d. h. denselben Wert, der für die anderen untersuchten Metalle gefunden wurde. Eine Auswertung der Verss. der verschiedenen Autoren ist dadurch erschwert, daß nicht unter vergleichbaren Bedingungen gearbeitet wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2071—74. 1931. Princeton [New Jersey] Princeton Univ.) KLEMM.

Ralph U. Gooding und James H. Walton, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Cadmiumjodid.* Die von MC BAIN (C. 1931. II. 1542) quantitativ bestimmte komplexe Natur der Ionen von CdJ_2 -Lsgg. wird durch kinet. Messungen bestätigt. Es wird gezeigt, daß Cd'' ohne merklichen Einfluß, daß dagegen J' , CdJ'

u. CdJ_3' die akt. Faktoren für die katalyt. Zers. des H_2O_2 sind. CdJ_3' zers. H_2O_2 etwa halb so schnell wie J' . In jedem Falle ist die Geschwindigkeit der Zers. der Konz. der akt. Ionen direkt proportional. — Bei Zusatz von Jod zu verd. Lsgg. von CdJ_2 werden die Geschwindigkeitskonstanten stark, bei Zusatz von Jod zu konz. CdJ_2 -Lsgg. nur sehr schwach herabgesetzt. (Journ. physical Chem. 35. 3612—17. 1931.) COHN.

Rinnosuke Yoshimura, *Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff durch Wassergasreaktion. II. Wirkung von Cr_2O_3 auf die Aktivität von Fe_2O_3 .* (I. vgl. C. 1931. II. 2114.) Das Abklingen eines Fe_2O_3 -Katalysators bei der Wassergasrk., das besonders rasch oberhalb 800° auftritt, kann durch Zusatz von 7 Mol-% Cr_2O_3 prakt. vollständig verhindert werden; daneben wird auch die C-Abscheidung aus CO unterbunden. Vf. nimmt an, daß entweder eine feste Lsg. zwischen Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 auftritt oder Spinellbildung. (Chem. News 143. 267—68. 23/10. 1931. Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 271 B—73 B. Aug. 1931. Port Arthur, Ryojun Coll. of Eng., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

W. A. Bone, *Hochdruckreaktionen.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Theorie der Hochdruckrkk., der prakt. Hilfsmittel zu ihrer Unters., der Bldg. von Formaldehyd, Methanol oder CH_4 aus CO u. H_2 unter der Einw. von Katalysatoren u. hohem Druck, des Druckeinflusses bei Gasrkk. in Explosionsbomben u. der N_2 -Aktivierung bei der Explosion von CO-Luftgemischen. (Trans. Institution chem. Engineers 8. 98—106. 1930.) R. K. MÜLLER.

Sei-ichi Ueno, Takao Yukimori und Seigoro Ueda, *Über die selektive Hydrierung ungesättigter Fettsäuren.* Die Unters. der Hydrierung eines Gemisches von Clupanodon- u. Ölsäuremethylester mit 0,1% Ni unter 60 at Druck u. mit 0,5% Ni bei gewöhnlichem Druck ergibt, daß Ni unter hohem Druck ähnlich wirkt wie Pt unter gewöhnlichem Druck: es werden sowohl die stark ungesätt. als auch die weniger ungesätt. Fettsäuren reduziert. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 481 B—83 B. Dez. 1931. Osaka, Techn. Hochsch., Öl- u. Fett-Lab.) R. K. MÜLLER.

Alexander Findlay, *The phase rule, and its applications.* 7th ed. London: Longmans 1932. (342 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

[russ.] Vierte Konferenz über physikalisch-chemische Probleme in Moskau 1928. Natur der chem. Bindung und Struktur der Moleküle. Redigiert von I. A. Kasarnowski. Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (164 S.) Rbl. 3.—

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Ernst Reichenbächer, *Die Herkunft der trägen Masse.* (Ztschr. Physik 72. 553—56. 28/10. 1931. Königsberg i. Pr.) SKALIKS.

Mil. Z. Jovičić, *Transmutationen von Elementen. Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff.* (Vgl. C. 1931. I. 1568.) Mitteilung der experimentellen Ergebnisse bzgl. der Transmutationen, welche bei Einw. elektr. Strahlen 1. auf KW-stoffe u. deren neutrale Derivv. (Aldehyde, Alkohole, Aceton, Äther), 2. auf wasserstoffhaltige anorgan. Verb. (H_2S , AsH_3 , Halogenwasserstoffe), 3. auf S_2Cl_2 , PBr_3 , PCl_3 u. $SiCl_4$ (in Ggw. von N_2) beobachtet wurden. „Bei den ersten zwei Gruppen wird der positive Wasserstoff abgespalten u. der Rest kondensiert sich für sich oder mit dem Wasserstoffkern zu neuen molekularen oder atomaren Komplexen.“ Bei der dritten Gruppe spaltet sich wahrscheinlich das Halogenatom ab u. der Rest tritt in Kombination mit dem Stickstoff oder mit seinen Zertrümmerungsprodd. (C, H usw.). — Theoret. Betrachtungen über die Transmutationsmöglichkeiten durch den Aufbau von Elementenkernen. (Glas 142. 22 Seiten. Graz, Med.-chem. Inst. Sep.) GUR.

William A. Noyes, *Die Elektronenstruktur des Stickdioxyds.* Aus der Bandenanalyse des NO_2 folgerte MECKE, daß die beiden O-Atome darin verschiedenartig an N gebunden sind, eins durch eine doppelte u. eins durch eine einfache Valenz. Vf. zeigt, wie aus der alten Vorstellung der Oktettelektronenkonfiguration nach LEWIS der gleiche Schluß gezogen werden konnte. Es werden dazu die verschiedenen Stickoxyde u. deren Umsetzungen mit H_2O nach der Elektronendarst. der Bindungen wiedergegeben. NO_2 wird darin $O:\ddot{N}^+:\ddot{O}^-$ geschrieben. Auf die Möglichkeit, aus der Betrachtung der Elektronenkonfiguration auf die Elementarrkk. zu schließen, wird hingewiesen. (Ztschr. Elektrochem. 37. 569—71. Aug./Sept. 1931. Urbana, U. S. A.) BEUTLER.

George Glockler und G. B. Heisig, *Die von Radiumemanation in kugelförmigen Gefäßen erzeugte Ionisation.* Vff. untersuchen die Methoden zur Berechnung der Ionisation,

die von den 3 α -Strahlern der Ra Em in kugelförmigen Gefäßen erzeugt wird. Die Anwendung des Gesetzes des mittleren Weges, die sich bis jetzt nur auf kleine Gefäße erstreckte (C. 1927. II. 2147), wird auf beliebig große Gefäße ausgedehnt. 2 Möglichkeiten müssen betrachtet werden: 1. daß das α -Teilchen aus dem Innern des Gefäßes stammt, u. 2. daß es von der Wand kommt. Die allgemeine Methode dieses Verf. besteht in der Berechnung des mittleren Weges jener α -Teilchen, die nicht ihre Reichweite vollenden. Vf. berechnet den Wirkungsfaktor im Falle von 100% Ra A u. Ra C' an der Innenwand erneut durch. Ebenfalls wird dieser Faktor für den Fall berechnet, wenn 70% Ra A u. 93% Ra C' sich an der Innenwand niedergeschlagen haben. Zur Berechnung der totalen Ionisation einer vorgegebenen Ra-Em-Menge, die auch durch das Gesetz des mittleren Weges ausgedrückt werden kann, wird anstatt der durchschnittlichen die anfängliche Ionisation benutzt. Die anfängliche u. die durchschnittlichen Intensitäten werden wiederum aus der totalen Ionisation durch ein arithmet. Verf. erhalten. Die Berechnungen des Vfs. setzen die Gültigkeit des GEIGERSchen Gesetzes, welches Ionisation u. Reichweite verbindet, voraus. (Journ. physical Chem. 35. 2478—91. Sept. 1931.) G. SCHMIDT.

H. M. Taylor, *Anomale Streuung der α -Teilchen an Wasserstoff und Helium*. In der wellenmechan. Behandlung der Streuung der α -Teilchen durch H_2 u. He unterscheidet sich der durch den Kern gestreute „ α -Teilchen-Wellenzug“ von dem durch das COULOMBSche Feld gestreuten nur durch die symm. Kugelwelle, die in dem Gebiet, wo die Zwischenwirkungsenergie vom COULOMBSchen Wert abweicht, gestreut wird. Ohne ein besonderes Kernmodell läßt sich die anomale Streuung bei einer gegebenen Geschwindigkeit durch einen einzigen Parameter bestimmen, der die Amplitude dieser symm. Kugelwelle angibt. Vf. kommt zu einer Streuformel für He u. H_2 . Die nach dieser Formel berechnete Anzahl der α -Teilchen, die unter einem bestimmten Winkel gestreut werden, steht besonders im Falle von He in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment; sogar für die anomale Streuung bei kleinen Winkeln. (Nature 129. 56. 9/1. 1932.) G. SCHMIDT.

D. K. Yovanovitch und P. Savitch, *Über das calorimetrische Studium der Absorption der γ -Strahlen des Radiums*. Vf. führen Absorptionsmessungen der γ -Strahlen mittels Mikrocalorimeters aus. Die Apparatur besteht aus 2 Dewargefäßen, die je 1 Mikrocalorimeter enthalten. Die elektr. Anordnung besteht in einer Gegenschaltung. Die Strahlung eines ca. 20 mg starken Ra-Präparates wird vorerst durch 1 mm Pt gefiltert u. weiterhin durch Metallfolien [Ag, Pb] verschiedener Dicke absorbiert. Die durch Absorption der Strahlung erzeugte Wärme wird durch elektr. Erhitzung des anderen Dewargefäßes kompensiert. Die Wärmemengen werden für verschiedene Filterdicken bestimmt. Im Falle eines beobachteten Wertes von 155,38 Calorien bei größter Pb-Dicke werden 129 der α -Strahlung, 13,4 der β -Strahlung u. 12,98 der nicht gänzlich absorbierten γ -Strahlung zugeschrieben. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1006—08. 23/11. 1931. Paris.) G. SCHMIDT.

Fritz Lüdi, *Wellenmechanische Behandlung des Problems des freien Elektrons unter gleichzeitigem Einfluß eines homogenen Magnetfeldes und einer ebenen elektromagnetischen Welle (Comptoneffekt im Magnetfeld)*. (Helv. phys. Acta 4. 375—97. 25/11. 1931. Bern, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

H. Krefft, *Neue Beobachtungen an der Lichtemission von Metaldämpfen bei Anregung in der positiven Säule*. Vf. berichtet über die Lichtemission von Metaldämpfen mit Dublettserien in der positiven Säule einer Gasentladung. Die verwendeten Entladungsröhre sind mit Oxydelektroden u. einer Edelgas-Grundfüllung versehen, ihr Durchmesser beträgt etwa 2 cm. Bei einem TI-Entladungsrohr tritt von einem bestimmten Metaldampfdruck an in der positiven Säule ein Wiedervereinigungsleuchten auf. Die Entladung zeigt ein besonders intensives Grenzkontinuum an der $2p_1$ -Grenze der Nebenserien. Es treten Serienlinien hoher Laufzahl auf, so ist z. B. die Hauptserie bis zum 16. Gliede benutzbar. Ferner zeigen sich STARK-Effekte an den Serienlinien u. verbotene Kombinationen. Das Eintreten des Wiedervereinigungsleuchtens ist eine allgemeine Eig. von Gasentladungen der beschriebenen Art. Die Natur des als Grundfüllung benutzten Edelgases spielt keine prinzipielle Rolle. Seine Anwesenheit scheint aber bei geringen Dampfdrücken nötig zu sein; bei leichter verdampfenden Metallen (z. B. Cs) kann man es aber entfernen, ohne daß sich die Eigg. der Entladung ändern. In zeigt analog dem TI Wiedervereinigungsleuchten. Die Hauptserie wurde bis zum 9. Gliede beobachtet. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß sich auch Ga u. Al ähnlich verhalten. Wenn Rekombination in

der positiven Säule einer Gasentladung eine allgemeine Eig. der Elemente mit Dublettserien ist, sollte man ein solches Verh. auch bei den Alkalien erwarten. Diese Annahme wird durch Entladungen in Cs, Rb, K u. Na bestätigt, u. es ist sicher, daß auch Li in der positiven Säule rekombiniert. Die im einzelnen näher beschriebenen spektroskop. Eigg. sind Allgemeingut aller Metalle mit Dublettserien, die Rekombination ist weder an besondere Vers.-Bedingungen gebunden, noch erst bei extremen Entladungsbedingungen vorhanden. Die Entladungen in diesen Metalldämpfen scheinen eine Sonderrolle zu spielen, da sich Metalldämpfe mit Singulett-Tripletspektren wesentlich anders verhalten, was anscheinend auf eine bedeutend geringere Ausbeute der Ionenbildg. zurückzuführen ist. (Physikal. Ztschr. 32. 948—50. 1/12. 1931. Berlin.) DÜSING.

E. Lau und O. Reichenheim, *Über die verschiedenen Arten der Lichtanregung in der Gasentladung*. Bei der Anwendung der in C. 1930. II. 870 beschriebenen Methode zur Messung der Anregungsspannungen von Spektrallinien, wurde gefunden, daß die Lichtemission an der Grenze des FARADAYSchen Dunkelraums u. der positiven Säule außer durch direkten Elektronenstoß auch durch andere Ursachen bedingt wird. Die eindeutige Messung der Anregungsspannung wird dadurch außerordentlich erschwert, da die Linien nicht immer erst an der Stelle auftreten, die ihrer Anregungsspannung entspricht. Die verschiedenen Anregungsarten werden untersucht. Die Anordnung wird durch Anbringen zweier parallelen Quarzplatten an der Grenzschicht zwischen dem Dunkelraum u. der positiven Säule verbessert. Die verschiedenen Möglichkeiten des Auftretens von Spektrallinien an einer Stelle, die ihrer Anregungsspannung nicht entspricht, sind: 1. Ionenrekombination auf angeregte Zustände, 2. Zerfall angeregter Moleküle, unter Emission der Atomlinien, 3. Anregung der Resonanzlinien durch Absorption, 4. Anregung durch Stöße 2. Art, mit metastabilen, von der Stelle ihrer Bldg. wegdiffundierten Atomen, 5. Anregung der metastabilen Atome, 6. Anregung bereits angeregter Zustände durch Elektronenstoß bzw. Lichtabsorption. Durch geeignete Änderung der Versuchsbedingungen werden diese Prozesse einzeln beeinflusst. In einer Entladung, bei der die Konz. der H-Atome gering ist, treten H_α u. H_β nur an der Stelle auf, die etwa 16—17 Volt entspricht. Rekombinationen spielen eine geringe Rolle. In Stickstoff treten die ersten positiven Banden bereits wesentlich unterhalb ihrer Anregungsspannung (auf dem Umwege über metastabile N₂-Moleküle) auf. Bei Zumischung von Hg treten sie aber an der richtigen Stelle auf, da Hg die metastabilen N₂-Moleküle zerstört. Durch Zusatz von H₂ zu der Entladung in Ne, werden die metastabilen Ne-Atome zerstört. Dadurch werden die Ne-Linien, die sich auf den metastabilen Termen aufbauen, u. die sonst weit unterhalb ihrer Anregungsenergie entstehen, scharf. Auch wird die Selbstumkehr dieser Linien aufgehoben. Auch die Konz. an angeregten u. metastabilen Zuständen kann so groß werden, daß die zu diesen Zuständen führenden Linien eine wesentliche Verlängerung über die Anregungsspannung hinaus zeigen. (Ann. Physik [5] 12. 52—65. 22/12. 1931. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) BO. ROSEN.

Ernst Lau, *Anhang: Struktur der Hg-Linie 5461*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Hg-Linie 5461 erscheint in einem gekühlten Hg-Bogen selbstumgekehrt. Vf. nimmt an, daß die bisherige Feinstrukturanalyse dadurch verfälscht wurde. Durch Zusatz von H₂, der die metastabilen Zustände zerstört, wird die Selbstumkehr aufgehoben. Die in einer Hg-Lampe mit H₂-Füllung (Geisslerrohr 5 mm Durchmesser, etwa 20 mAmp. Stromstärke, H₂-Druck etwa 2 mm) mit einem Multiplex-Interferenzspektroskop beobachtete Feinstruktur wird angegeben. Die Intensität der Komponenten wird photomet. bestimmt. (Ann. Physik [5] 12. 66—68. 22/12. 1931. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) BO. ROSEN.

L. Vegard, *Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie aus interferometrischer Bestimmung*. Mittels PEROT-FABRY-Etalons aus Quarz von 2,5 u. 5 mm Dicke u. einer Kamera mit 1:1,8-Linse bei 10,5 cm Brennweite wird eine Nordlichtaufnahme gewonnen; alles Licht unter 5200 Å wird durch ein Lichtfilter vor dem Etalon herausgenommen. Die Interferenzringe werden gegen die der Ne-Linie 5852,488 Å vermessen. Die Berücksichtigung der Temp. des Etalons ergibt für die grüne Linie des Nordlichts: $5577,342 \pm 0,01$ Å, die also mit BABCOCKS im Nachthimmel vermessener Linie 5577,350 Å übereinstimmt. (Nature 129. 23. 2/1. 1932. Oslo.) BEUTLER.

J. S. Badami, *Die Spektren des dreifach und vierfach ionisierten Antimons, Sb IV und Sb V*. Das Spektrum eines kondensierten Funkens zwischen Antimonelektroden in Luft oder in H₂ wird untersucht. Aufnahmen im 1-m-Vakuumgitterspektrograph mit Flußspatfenster (bis 1280 Å) u. im Quarzspektrograph. Im Sb IV-Spektrum werden

ca. 40 Singulett-, Triplett- oder Interkombinationslinien eingeordnet, im Ag I-ähnlichen Sb V-Spektrum wird ein neuer P-Term bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Proceed. physical Soc., London 43. 538—44. 1931. South Kensington, Imp. Coll.)

BEUTLER.

Jean Genard, *Fluorescenz des zweiatomigen Selendampfes im grünen und gelben Gebiete des Spektrums*. Mit Hilfe des starken Lichtes eines Hg-Bogens nach SWINGS gelingt es Vf., eine Reihe neuer Dubletts schon bekannter Resonanzserien festzustellen (Aufnahme bei 700°). — Die auf Grund einer von ROSEN (vgl. C. 1927. II. 782) gegebenen Gleichung berechneten Wellenzahlen verschiedener Terme weichen von den beobachteten Werten ab. Durch Einführung einer anderen Quantenzahl läßt sich Übereinstimmung herstellen, doch läge dann eine Anomalie vor, die noch nicht erklärt werden kann. Vf. glaubt schließlich, einen Term einer durch die 5461 Hg-Linie erregten Serie feststellen zu können. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 1235—40. Sept. 1931. Lüttich, Astrophysikal. Inst. d. Univ.)

KUTZELNIGG.

Jean Genard, *Über die durch die Quecksilberlinien erregte Fluorescenz des zweiatomigen Tellurdampfes*. Vf. versucht, Hg-Linien größerer Wellenlänge als bisher verwendet, zur Fluorescenzregung heranzuziehen. — Zwei neue Serien werden festgestellt; die eine durch die 4078, die andere durch die 6235-Hg-Linie erregt. Die Aufstellung von ROSEN (C. 1927. II. 782) wird durch neue, zum Teil antistokesche Terme ergänzt. Niveauschema für Te. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 1241 bis 1248. 1931. Lüttich, Astrophysikal. Inst. d. Univ.)

KUTZELNIGG.

Alan Newton Campbell und Frederick Campbell Garrow, *Die physikalische Gleichwertigkeit von Enantiomeren*. (Vgl. C. 1931. I. 1058.) Sowohl auf Grund wellenmechan. Vorstellungen wie auf Grund der Existenz fl. Racemate bei den Estern der Traubensäure kommt man zu dem Schluß, daß die d-Form u. die l-Form einer Verb. gewisse, wenn auch geringe Unterschiede im Energieinhalt u. im Drehungsvermögen aufweisen muß. Die von LOWRY vertretene Ansicht, daß die veränderliche spezif. Drehung der Weinsäureester sich durch das Vorhandensein von Stereoisomeren erklären läßt, ist ebenfalls mit der Existenz fl. Racemate vereinbar. Ein solches würde in diesem Fall durch die Vereinigung von d- α -Form mit l- β -Form u. von l- α -Form mit d- β -Form dargestellt werden. (Trans. Faraday Soc. 26. 565. 1930.)

KORTÜM.

K. Weber, *Über die enge Beziehung der Fluorescenzauslöschung zur Hemmung photochemischer Reaktionen*. Vf. untersuchte die auslöschende Wrkg. verschiedener anorgan. u. organ. Substanzen auf die Fluorescenz des Natriumnaphthionats u. Chininsulfats mit zunehmender Konz. der Löschesubstanz. Es ergab sich eine Reihenfolge der auslöschenden Wrkg., die mit der Reihenfolge der Hydratation der löschenden Ionen zusammenfällt, u. zwar ist die löschende Wrkg. um so schwächer, je größer die Hydratation ist. Die aus der PERRINSchen Theorie gefolgerte Abhängigkeit von Zahigkeit u. Acidität der Lsg. stimmt mit den experimentellen Ergebnissen gut überein. Die BANNOWsche Annahme einer Aussalzwrg. als Ursache der Fluorescenzauslöschung konnte nicht bestätigt werden. Vf. maß außerdem die Ausbleichgeschwindigkeit von Lsgg. des LAUTSchen Violettts, u. fand bei wachsender Acceptorkonz. eine starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Temp.-Koeff. der Rk. steigt mit abnehmender Acceptorkonz. von 1,03—1,61 an. Schließlich wurde die Wrkg. verschiedener Substanzen, die teilweise die Fluorescenz stark auslöschten, auf die Geschwindigkeit des Ausbleichens des LAUTSchen Violettts geprüft. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 18—44. 1931. Zagreb, Physikal. Chem. Inst. d. Univ.)

FRIESER.

L. Vecchiotti und G. Zanetti, *Photochemische Reaktionen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1931. II. 3306.) Die früher ausgeführte Oxydation von Toluol mit Nitrobenzol im Licht wird mit größeren Mengen wiederholt. Die Bldg. von Benzoesäure u. p-Aminophenol wird bestätigt, u. außerdem werden unter den Rk.-Prodd. Anilin u. Azoxybenzol aufgefunden, sowie der Mechanismus ihrer Entstehung erklärt. Nitrobenzol u. Toluol bleiben unverändert beim Erhitzen in einem mit Stanniol umhüllten Rohr. (Gazz. chim. Ital. 61. 798—802. Okt. 1931. Bologna, Univ.)

FIEDLER.

Gerhard Jung und Ernst Kunau, *Über die durch Zinkoxyd sensibilisierte photochemische Ozonbildung*. Vff. untersuchen die durch Zinkoxyd sensibilisierte Ozonbildung in Abhängigkeit von Eigg. u. Zus. des verwendeten Zinkoxyds. Ozonbildung wurde nur dann beobachtet, wenn das Zinkoxyd aus dem Nitrat hergestellt war. Die Wirksamkeit dieses Präparats nimmt mit Dauer u. Höhe einer Erhitzung ab u. verschwindet bei genügend langer Erhitzung. Krystallwasserhaltiges Zinknitrat wirkt sensibilisierend, entwässertes dagegen nicht. In allen wirksamen Präparaten ließen sich Spuren von

Nitrat nachweisen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 45—50. 1931. Leipzig u. Greifswald, Chem. Inst. d. Univv.)

FRIESER.

Guy Emschwiller, *Über den Mechanismus der Photolyse der Alkyljodide*. Vf. hatte früher (C. 1931. I. 3214) festgestellt, daß die Photolyse der Alkyljodide nicht dem Äquivalentgesetz entspricht, da die Quantenausbeute abnorm niedrig u. von der Natur, dem Zustand u. der Temp. des betreffenden Jodids abhängig ist. Die Diskussion der beiden möglichen Primär-Rkk. (Bldg. angeregter Molekeln oder Dissoziation) führt zu keiner Entscheidung, da beide Möglichkeiten mit den erhaltenen Resultaten in Übereinstimmung stehen. Für die Bldg. angeregter Molekeln spricht die abnorm niedrige Quantenausbeute, während diese beim HJ-Zerfall, der unter Dissoziation bei der Primär-Rk. erfolgt, unabhängig von allen äußeren Faktoren 2 beträgt. Die Desaktivierung würde dann unter Bldg. der auch gefundenen isomeren Prodd. in Übereinstimmung mit den an den Alkylbromiden von RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR (C. 1928. I. 1279) erhaltenen Ergebnissen erfolgen. Für die Dissoziation spricht das Fehlen einer Fluoreszenz ebenso wie beim HJ-Zerfall, dagegen die Bldg. von HJ u. Äthylen bei der Photolyse des Äthyljodids in alkoh. Lsg. — Die Unters. der Einw. des HJ auf Olefine u. deren Jodide im Gaszustand ergibt, daß HJ mit Propylen unmittelbar unter Bldg. von Isopropyljodid reagiert. Mit Äthylen findet im diffusen Tageslicht keine Rk. statt, im Licht der Hg-Lampe dagegen Bldg. von H₂ u. weißer Krystalle von Äthylenjodid, welches im Dunkeln in der Kälte mit HJ weiterreagiert unter Bldg. von Äthyljodid. Mit Methylenjodid findet dagegen keine Rk. statt. Auch mit den Alkyljodiden reagiert HJ im Dunkeln in der Kälte nicht. Im Licht dagegen wirkt HJ auf Äthyljodid unter Bldg. von Äthan ein. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1003—05. 23/11. 1931.)

ROMAN.

L. M. Dillman, *Die Wirkung der Ultraviolettbestrahlung auf Glucoselösungen*. Glucoselsgg. wurden mit dem Licht einer Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt u. die bestrahlten Lsgg. auf ihr Drehungsvermögen u. Red.-Vermögen geprüft. Die Best. des letzteren erfolgte nach der Methode von SHAFER u. HARTMANN derart, daß die Bestst. bei 70—75° ausgeführt wurden u. für jede Lsg. die Red.-Kurve ermittelt wurde, welche die Abhängigkeit des ausgeschiedenen Kupfers von der Red.-Dauer wiedergeben. Mit beiden Verf. konnte eine Änderung der Glucoslg. durch die Bestrahlung nicht nachgewiesen werden. (Journ. Lab. clin. Med. 17. 236—39. Dez. 1931. Chicago, Univ.)

OHLE.

E. C. Stevenson und **J. W. Beams**, *Der elektrooptische Kerreffekt in Gasen*. (Vgl. C. 1932. I. 494.) Die Methode der Vf. ermöglicht es, den KERR-Effekt von Gasen bei hohen Drucken zu messen. Sie beruht darauf, daß die gesamte opt. Anordnung in ein Druckgefäß eingebaut ist. Die Anwendung hoher Drucke ermöglicht auch die Anwendung hoher Feldstärken, da die Durchschlagsspannung mit dem Druck wächst. Vf. verwenden diese Methode zur Messung der elektr. Doppelbrechung in CO₂ als Funktion von D. u. Temp. Die D. wird zwischen 0,08 u. 0,18 g/cm, die Temp. zwischen 20 u. 45° variiert. Die Änderung des KERR-Effektes stimmt auf die Theorie. Auch an N₂ u. in O₂ wird das Vorhandensein eines KERR-Effektes qualitativ nachgewiesen. (Physical Rev. [2] 38. 133—40. 1/7. 1931. Univ. of Virginia.)

EISENSCHITZ.

A. Langseth, *Spektroskopiske Studier. En Undersogelse af Muligheden for spektrografiens aendelse til Konstitutionsbestemmelse af organiske forbindelser*. Kopenhagen. (116 S.)

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

C. P. Smyth, **R. W. Dornte** und **E. Bright Wilson jr.**, *Dipolmoment und molekulare Struktur*. VI. *Die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes*. (V. vgl. C. 1931. II. 1986.) Nach einer Übersicht über das vorliegende Material bzgl. der Temp.-Abhängigkeit des Dipolmomentes, besonders von Verb. mit freier Drehbarkeit berechnen Vf. die Wrkg. intramol. Rotation auf das Mol. nach den Methoden der klass. Mechanik u. der Wellenmechanik. Aus der klass. Gleichung für die potentielle Energie zweier Dipole $U = \mu_1 \mu_2 / r^3 (\cos \gamma - 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2)$, in der r der Abstand der Dipolmomente μ_1 u. μ_2 , γ der Winkel zwischen ihnen u. α_1 u. α_2 der Winkel zwischen den Dipolachsen u. der Verbindungslinie der Dipole sind, errechnet sich für ein disubstituiertes Äthan eine Gleichung der Form:

$$U = [\mu_1 \mu_2 / (K + B \cos \varphi)^{1/2}] \cdot (D_0 + D_1 \cos \varphi + D_2 \cos^2 \varphi),$$

in der die Konstanten folgende Bedeutung haben (ϑ Winkel zwischen der Dipolrichtung u. der C—C-Verbindungslinie; c_0 Abstand C—C, a u. b Abstand der Dipole von ihren

C-Atomen, φ Winkel zwischen den Projektionen der Dipolachsen auf eine zur C—C-Achse senkrechte Ebene):

$$K = c_0^2 + a^2 + b^2 - 2c_0(a+b)\cos\vartheta + 2ab\cos^2\vartheta$$

$$D_0 = ab(3 + \cos^4\vartheta) + 2\cos^2\vartheta(c_0^2 + a^2 + b^2) - c_0\cos\vartheta(a+b)(\cos^2\vartheta + 3)$$

$$B = -2ab\sin^2\vartheta \quad D_1 = \sin^2\vartheta[-2(a^2 + b^2) + c_0^2 - 2ab\cos^2\vartheta + (a+b)c_0\cos\vartheta]$$

$$D_2 = ab\sin^4\vartheta.$$

Für Äthylenchlorid ($\mu_1 = \mu_2$, $a = b$) sind von MEYER (C. 1930. II. 1342) nur die C—Cl-Dipole berücksichtigt worden. Vff. berücksichtigen auch die C—H-Dipole (die zu 0,5 angesetzt werden) u. verlegen sie in eine Entfernung von 0,77 Å vom C-Kern. Für die C—Cl-Dipole werden zwei Annahmen diskutiert: 1. Lokalisierung im Abstand 1,62 vom C-Kern. 2. Lokalisierung am „Rande“ des C-Atoms, 0,77 Å vom Kern (vgl. SMALLWOOD u. HERZFELD, C. 1930. II. 1042). Aus der angegebenen Gleichung erhält man die totale potentielle Energie durch Summierung über die 9 möglichen potentiellen Energien zwischen je 2 Dipolen im Mol. nach der Formel:

$$U = U_{\varphi}^{\text{Cl-Cl}} + 2U_{\varphi}^{\text{H-H}} + U_{120}^{\text{H-H}} + U_{120+\varphi}^{\text{H-H}} + 2U_{120-\varphi}^{\text{H-Cl}} + 2U_{120+\varphi}^{\text{H-Cl}}$$

Die nach Annahme 1. über die C—Cl-Dipole errechnete Kurve für U in Abhängigkeit von φ ist sehr ähnlich der von MEYER, die Annahme 2. erhöht beträchtlich die potentielle Energie u. verändert auch den ganzen Habitus der Kurve etwas; jedoch ist die Energiedifferenz zwischen cis- u. trans-Form in beiden Fällen nahezu die gleiche. — Die wellenmechan. Behandlung geht aus von der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$d^2\psi/d\varphi^2 + \gamma\pi^2 J/h^2 (W - U)\psi = 0,$$

wo ψ die SCHRÖDINGERSche Wahrscheinlichkeitsfunktion, J das Trägheitsmoment des halben Mol. um die C—C-Achse, W die intramol. Gesamtrrotationsenergie u. h das PLANCKSche Wirkungsquantum ist. Die mathemat. Behandlung, die zur Angabe von W u. zur Angabe der bei 223 u. 303° absol. vorhandenen Moll. für jede Energiestufe führt, zeigt, daß die klass. Behandlung genügend genau ist. Nur wenige Moll. sind bei Zimmertemp. zur völligen Rotation energiereich genug. Die bekannte Gleichung von WILLIAMS (C. 1929. I. 347) $\mu = \sqrt{2}m\sin\vartheta$ ist also auf Äthylenchlorid nicht anwendbar. Die Behandlung der Vff. vernachlässigt die wechselseitigen Induktionswrkgg. der Momente, die Anziehungs- u. Abstoßungskräfte zwischen den Ladungen u. die Verzerrung der Valenzwinkel. — Es werden im Anschluß an diese Überlegungen folgende Größen bestimmt: Das Dipolmoment von Äthylenchlorid in Heptan bei 203° absol. (1,07), 223° (1,16), 243° (1,21), 263° (1,31), 283° (1,36), 303° (1,41), 323° (1,42), 343° (1,36), von Äthylenchlorobromid in Heptan bei 223° absol. (0,92), 243° (0,98), 263° (1,05), 283° (1,11), 303° (1,19), 303° (1,18), 343° (1,19), 363° (1,21), Bernsteinsäureäthylester in Kerosen bei 273° (2,01), 293° (2,08), 313° (2,14), 333° (2,19), 353° (2,25), 373° (2,30), 393° (2,34), 413° (2,39), 433° (2,43), 453° (2,47), 473° (2,46). Essigsäureäthylester zeigte in Heptan zwischen 183 u. 343° keine merkbare Änderung seines Moments (Werte zwischen 1,87 u. 2,00). Die beobachteten Änderungen des Moments sind im Einklang mit der Theorie. Überraschend ist der Unterschied in der Gesamtpolarisation von Äthylenchlorid in Bzl. u. in Hexan. Offenbar verkleinert Bzl. die zwischen den Dipolen wirksamen Kräfte. Das Moment des Äthylenchlorobromids liegt erwartungsgemäß zwischen dem des Äthylenchlorids u. dem des Äthylbromids. Daß in beiden Fällen von 30° an keine merkbare Veränderung des Moments mehr beobachtet werden konnte, führen Vff. auf experimentelle Schwierigkeiten zurück. Da der Kernabstand der Bromatome in der cis-Stellung gegenüber dem der Cl-Atome etwas stärker gewachsen ist als proportional der Radienvergrößerung beim Übergang von Chlor zu Brom, ist das kleinere Moment des Äthylenchlorobromids jedenfalls nicht durch die stärkere Abstoßung zwischen den Halogenen verkleinert; es ist einmal schon das Moment des Methylbromids kleiner als das des Methylchlorids, u. es ist andererseits die größere Polariserbarkeit der Bromatome zu berücksichtigen. — Für Essigester wird der Mittelwert 1,76 zwischen den angegebenen hohen Momentwerten u. dem aus der Temp.-Abhängigkeit berechneten Wert 1,59 als richtig angenommen. — Das Moment des Bernsteinsäureesters ist in Kerosen dasselbe wie in Bzl., bei 180° ist es gleich dem des Sebacinsäureesters, d. h. die COOC₂H₅-Gruppen sind in maximaler Entfernung voneinander, während sie bei gewöhnlicher Temp. relativ nahe sind (vgl. SMYTH u. WALLS, C. 1931. I. 2847). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4242—60. Dez. 1931. New Jersey, Frick Chemical Lab. of the Princeton Univ.)

BERGMANN.

Ernest G. Linder, *Dissoziation des Wassers in der Glimmentladung*. In einem Entladungsrohr aus Pyrex befinden sich 2 Al-Elektroden, deren Abstand variiert

werden kann. Die Elektronendichte u. -energie, sowie das Potential im HITTORF'schen Dunkelraum u. im negativen Glimmlicht werden mit Sonden gemessen. Wasserdampf in regulierbarer u. bekannter Menge strömt durch die App. Gemessen wird die entstandene H₂-Menge in Abhängigkeit von der Stromstärke (1—28 mAmp.) u. dem Elektronenabstand. Die geringe Änderung der Ausbeute bei Vergrößerung des Abstandes von 1—10 cm zeigt, daß die Dissoziation des H₂O-Dampfes hauptsächlich im Dunkelraum u. im Glimmlicht erfolgt. Die mittlere Elektronenenergie im kathod. Dunkelraum u. im Glimmlicht wird berechnet u. in Zusammenhang gebracht mit der Dissoziationsausbeute. Es schließen sich daran Überlegungen über die Art des Dissoziationsprozesses. (Physical Rev. [2] **38**. 679—92. 15/8. 1931. Cornell Univ.) BO. ROSEN.

Max Steenbeck, *Die Feldstärke im normalen Kathodenfall*. Vf. gibt einige Erklärungen zu seiner früheren Arbeit (C. 1929. I. 1789). Die von ROGOWSKI (vgl. Arch. f. Elektrotechn. **24** [1930]. 688; **25** [1931]. 551) abgeleitete Erweiterung des Extremalpostulates von COMPTON u. MORSE für die Feldstärke im n. Kathodenfall führt zu quantitativ besseren Resultaten. Der vom Vf. früher (l. c.) beschriebene Mechanismus für die automat. Einstellung einer nur teilweisen, stromproportionalen Bedeckung der Kathode mit konstanter Brennspannung wird durch die Neuformulierung der Extrembedingung nicht geändert. (Ztschr. Physik **72**. 505—10. 28/10. 1931. Berlin-Siemensstadt, Siemens-Schuckertwerke A.-G.) SKALIKS.

L. Belladen, *Beitrag zur Untersuchung der kathodischen Zerstäubung von Metalllegierungen*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 1257.) Vf. untersucht in H₂-Atmosphäre bei 0,05 mm Hg-Druck, 40 mm Elektrodenabstand u. 650 V. Spannungsabfall die Zerstäubung von Legierungen u. bestimmt die Änderung des Zerstäubungsgrades u. der Zus. der zerstäubten Legierung mit der Zus. der Ausgangslegierung. *Cu-Ni-Legierungen* mit geringem Cu-Geh. zeigen stärkere Zerstäubung als sich additiv nach der Zus. u. der Zerstäubung der Komponenten erwarten ließe, oberhalb 30% Cu liegen die Werte unter den additiven. *Cd-Sb-Legierungen* zeigen ein Maximum der Zerstäubung bei ca. 50 Atom-% Sb, von 20% Sb an ist die Zerstäubung der Legierungen stärker als die des reinen Sb. Das zerstäubte Metall enthält stets u. insbesondere bei Ausgangslegierungen von 10 bis 30% Sb-Geh. mehr Sb als die Ausgangslegierung. Im System *Cu-Sb* erreicht die Zerstäubung bei ca. 10 Gewichts-% Sb ein Maximum, bei ca. 35 Gewichts-% Sb ein Minimum; bei einer Legierung, die in der Zus. der Verb. Cu₂Sb entspricht, tritt ein Minimum auf, von hier an entspricht die Zus. des zerstäubten Materials, das bei geringeren Sb-Gehh. mehr Sb als die Ausgangslegierungen enthält, etwa der der Ausgangslegierungen. (Gazz. chim. Ital. **61**. 952—58. Dez. 1931. Genua, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Washington Del Regno, *Über die Emission der Metalle*. (Vgl. C. 1930. I. 7. II. 3701.) Aus der Unters. der Emission von Sn, Bi, Cd, Pb, Zn, Al, Sb, Ag, Au, Ni, Fe, Pt u. Ta bei Temp. zwischen 50 u. 500° ergibt sich, daß bei entsprechenden Temp. die Emission einer Substanz um so größer ist, je höher ihr F. liegt. Eine Ausnahme bildet Sb, das in dieser Beziehung wohl nicht als Metall anzusprechen ist. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli [4] **1**. 53—62. Mai-Aug. 1931.) R. K. MÜLLER.

Erhard Landt und Corneliu Bodea, *Über den Einfluß der Saccharose auf die Leitfähigkeit von wässerigen Salzlösungen*. Es wurde die Leitfähigkeit von KCl, NaCl, BaCl₂ u. Tetraäthylammoniumpikrat in W. u. Zuckerlsgg. in größerer Verdünnung bei 20°, vom letztgenannten Salz auch bei 35—50°, gemessen. Diese Messungen haben zu der Annahme geführt, daß in Zuckerlsgg. eine „Moleküllassoziation“ eintritt, deren Stärke mit steigender Konz. zu-, mit steigender Temp. abnimmt. Die Ionen wandern durch die Räume zwischen den Makromolekülen hindurch u. werden durch diese um so weniger in ihren Bewegungen gehindert, je kleiner sie sind. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit wird nicht durch die „makroskop.“, sondern durch eine „mikroskop.“ Viskosität bestimmt, die immer kleiner ist als die erstere u. erst bei genügend hohen Temp. wegen des Zerfalles der Molekülaggregate mit ihr ident. ist. Diese Hypothese der Vff. muß jedoch erst noch ihre allgemeine Gültigkeit erweisen. — Das Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH konnte in allen Fällen sehr gut bestätigt werden. Sein Gültigkeitsbereich verschiebt sich mit wachsender Zuckerkonz. nach größeren Salzkonz. hin. (Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **81**. 721—73. Naturwiss. **19**. 660. Nov. 1931.) TAEGENER.

Karel Teige, *Über die Ionendichte in der Umgebung einer polarisierten Elektrode*. Ist die Zahl der Ionen gleichen Vorzeichens, an einer Stelle mit dem elektr. Potential gleich Null, bei einem Elektrolyten vom Typus des NaCl in der Volumeneinheit gleich n ,

dann ist nach dem BOLTZMANNschen Prinzip an einer Stelle mit dem Potential φ die Zahl der Kationen u. Anionen ohne Berücksichtigung der elektrost. Kräfte zwischen den Ionen: $n_+ = n \cdot e^{-a\varphi}$, $n_- = n e^{a\varphi}$. Unter Berücksichtigung der elektrost. Kräfte ergibt sich: $n_+ = n \cdot e^{-1/2a\varphi}$, $n_- = n \cdot e^{1/2a\varphi}$ oder $n_+ = n \cdot 10^{-8,7\varphi}$, $n_- = n \cdot 10^{8,7\varphi}$; hiernach wäre die Ionenkonz. an einer polarisierten Elektrode bei -1 V wenigstens 10^6 -mal größer als in metall. Na. Dieser Widerspruch verschwindet, wenn man das Eigenvolumen der Ionen berücksichtigt. Bezeichnet man das Volum eines Ions η u. wird die Gleichheit des Volums der Anionen u. Kationen angenommen, so ergibt sich:

$$n_+ = n e^{-\beta\varphi} / (e^{1/2\beta\varphi} - e^{-1/2\beta\varphi})^2 \cdot n \eta + 1 \quad n_- = n e^{\beta\varphi} / (e^{-1/2\beta\varphi} - e^{1/2\beta\varphi})^2 \cdot n \eta + 1.$$

(Chemické Listy 25. 277—78. 1931.) MAUTNER.

W. W. Pitscheta, *Anodische Polarisation von glattem und platinierem Platin.* (Vgl. C. 1929. I. 1541.) In Fortsetzung früherer Arbeiten werden zur Ermittlung der Faktoren, welche die Überspannung bestimmen, Potentialmessungen nach der von Vf. schon früher angewandten Kommutatormethode ausgeführt. Dabei wurde die Potentialänderung mit der Zeit in Abhängigkeit von der Vorgeschiede der Elektrode (vorherige anod. bzw. kathod. Polarisation) verfolgt. — Die Ergebnisse der Verss. sind denjenigen mit glattem Pt ähnlich, jedoch treten Verschiedenheiten auf, welche durch die viel größere akt. Oberfläche des platinieren Pt bedingt sind. So ist der Einfluß der Vorgeschiede in diesem Falle größer, u. auch die Erholungszeit ist beträchtlich länger. — Die kathod. Polarisation wirkt, ebenso wie bei Anwendung von glattem Pt, in ungleicher Weise auf die Größen Pot. u. Sp. (Pot. = Potential gemessen sofort nach Stromunterbrechung, Sp. = Potential gemessen während des Stromdurchgangs), u. zwar wächst Sp. stärker an, was auf die Oxydation der frischen Pt-Oberfläche u. die Bldg. einer glatteren Oberfläche zurückgeführt wird. Die Depolarisationskurven zeigen ein Sinken des Potentials mit steigender Stromdichte. Die Größe des Potentials ist durch die Ansammlung des elektromotor. akt. Sauerstoffs an der Elektrodenoberfläche bestimmt. — Die anod. Polarisation verläuft in zwei Stadien — Oxydation u. O₂-Ansammlung. Die Höhe der bei anod. Polarisation beobachteten Potentiale kann nicht lediglich durch Bldg. von Pt-Oxyden begründet werden. — Für die Größe des Ruhopotentials ließ sich keine direkte Beziehung zur Oberflächenbeschaffenheit feststellen. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimišeskii Šhurnal Sser. A. Šhurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 377—87. 1931. Lab. f. physikal. Chemie d. I. M. G. U.) GURIAN.

Alois Wagner, *Elektrolytische Überführung von Wasser in Lösungen von $1/10$ -n. HJ und 1-n. KJ.* Die elektrol. Überführung von W. wurde nach der Methode von BABAROWSKÝ bestimmt (Chemické Listy 21 [1927]. 543). Unter der Annahme, daß in n. Lsgg. das K⁺-Ion 5 Moll. W. bindet, würde das J⁻-Ion 2,17 Moll. W. binden; dieser Wert ist wesentlich niedriger als der von REMY (C. 1927. II. 1442) bestimmte Wert von 3,7 Moll. W. (Chemické Listy 25. 349—52. 1931.) MAUTNER.

G. Grube, F. Oettel und H. Reinhardt, *Die elektrolytische Übertragung des Platins in salzsaurer Lösung.* In einer vorhergehenden Mitt. (C. 1931. II. 390) wurde gezeigt, daß Pt aus stark salzsauren Lsgg. der Pt (IV)-Chlorwasserstoffsäure sich in kompakter feinkristalliner Form mit guter Stromausbeute kathod. abscheiden läßt. Da andererseits nach orientierenden Verss. von LUTZ (vgl. GRUBE, C. 1929. II. 2757) Pt in h. starker HCl anod. glatt in Lsg. geht, so besteht die Möglichkeit, die elektrol. Übertragung des Pt experimentell in ähnlicher Weise durchzuführen wie bei der Raffination von Cu, Pb, Ag, Au u. a. — Im 1. Teil der vorliegenden Arbeit wurde das anod. Verh. des Pt in salzsaurer Lsg. systemat. untersucht, im 2. Teil werden einige Vers.-Reihen über die prakt. elektrol. Übertragung des Pt mitgeteilt. — Die anod. Stromdichtepotentialkurven von Elektrolytptatin in salzsauren Lsgg. von H₂PtCl₆ wurden gemessen, u. es wurde festgestellt, daß Elektrolytptatin anod. leichter l. ist als Walzplatin. Die anod. Auflösung des akt. Pt erfolgt bei Potentialen in der Nähe von $\epsilon_n = +1,0$ Volt, die Cl₂-Entw. am passiven Pt bei Werten, die um 0,2—0,4 Volt edler liegen. Die anod. Auflösung des Pt erfolgt vorzugsweise vierwertig, bei hoher Temp. findet in stark salzsaurer Lsg. neben der vierwertigen in geringem Umfange eine zweiwertige Auflösung statt. — Es wird gezeigt, daß in einer 0,1-m. H₂PtCl₆, 5-n. HCl-Lsg. bei 75°, die elektrol. Übertragung des Pt im Dauerbetrieb möglich ist. (Festschr. fünfzigjähr. Bestehen Platinschmelze G. SIEBERT, Hanau 1931. 108—20. Stuttgart, Lab. f. physikal. u. Elektrochemie d. Techn. Hochsch. Sep.) SKALIKS.

A. Glazunov und J. Krieglstein, *Der Kathodenniederschlag als Funktion äußerer Faktoren bei der NiSO₃-Lösung*. Folgende Faktoren werden studiert: 1. Konz. des Ni, 2. Temp., 3. Stromdichte, 4. H⁺-Ionenkonz. u. 5. Bewegung des Elektrolyten. Die Ergebnisse stimmen mit den Angaben der früheren Literatur überein. — Literaturübersicht im Original. (Chemický Obzor 6. 202—03. 225—32. 1931.) MAUTNER.

L. S. Ornstein und W. Ch. van Geel, *Halleffekt und Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen*. An Au-Ag-Legierungen mit verschiedenen Verhältnissen der Komponenten ist der HALL-Effekt als Funktion dieses Verhältnisses gemessen. Der HALL-Koeff. zeigt in Abhängigkeit von der Zus. der Legierung einen ähnlichen Verlauf wie die Gitterkonstante. Zwischen HALL-Koeff. u. Gitterkonstante besteht eine lineare Beziehung. Eine theoret. Erklärung dafür fehlt noch. (Ztschr. Physik 72. 488—91. 28/10. 1931. Utrecht, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

N. A. Kolossowski und I. S. Meshénin, *Bestimmung der latenten inneren Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1931. I. 3094.) Die Verdampfungswärmen von Fl. werden bei Temp. unterhalb des Kp. durch direkte Verdampfung in einem evakuierten Calorimeter gemessen. Unter den von Vff. eingehaltenen Vers.-Bedingungen gilt für die latente innere Verdampfungswärme q die Gleichung:

$$q = \frac{ART^2}{M} \cdot \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{p}{T} \right) = \lambda - \frac{ART}{M},$$

wo M das Mol.-Gew. des gesätt. Dampfes, p der äußere Druck u. λ die gesamte latente Verdampfungswärme bedeuten. q wurde aus der Gleichung:

$$q = [(G \cdot c + g' \cdot c' + W) \Delta t - k \tau \theta] / g$$

bestimmt. Dabei ist G die im Calorimeter befindliche W.-Menge, c die spezif. Wärme des W. bei gegebener Temp., g das Gewicht der während des Vers. verdampften Fl., g' das Gewicht des Fl.-Restes, c' die spezif. Wärme der betreffenden Fl. bei konstantem Druck, W der Wasserwert des Calorimeters, Δt der beobachtete Temp.-Abfall u. $k \tau \theta$ ein Korrektionsfaktor (etwa 0,144). Ein Vergleich der von Vff. gefundenen Werte für W. mit denjenigen anderer Autoren zeigt, bis auf eine Ausnahme, Abweichungen von weniger als $\pm 0,5\%$, wobei W. infolge seiner relativ hohen Oberflächenspannung u. der damit verbundenen geringen Verdampfungsgeschwindigkeit größere Fehler ergibt als andere Fl. — Die ermittelten Werte für Isobutylalkohol, Chlf., CCl₄, Bzl., Toluol, Äthylbenzol u. Pyridin werden tabellar. wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1461—65. Nov. 1931. Taschkent, Labor. f. physikal. Chemie d. Univ. Kleinasiens.) GURIAN.

Don M. Yost und John B. Hatcher, *Die Dichte und der molekulare Zustand der Dämpfe von Tellurdibromid, Tellurtetrbromid und Selendioxyd*. (Vgl. SeBr₄ u. SeBr₂; C. 1931. II. 1266.) Vff. arbeiten nach DUMAS, oberhalb 600° in Quarzgefäßen, die aber oberhalb 1000° an Gewicht verlieren. Bis ca. 750° ist das Mol.-Gew. von TeBr₂ das theoret. ($\pm 2\%$), dann tritt Zers. in Te u. Br₂ ein. Der Dampf ist bis 650° etwa von der Farbe des Jods u. schlägt dann in rotbraun um. Absorptionsbande ohne Feinstruktur zwischen 5300 u. 6700 Å. TeBr₂ dissoziiert in TeBr₂ + Br₂ schon bei 432° zu 90%, bei ca. 600° vollständig; unterhalb 1000° ist die weitere Spaltung in Te + 2 Br₂ nicht merkbar. Te₂Br₂ scheint nicht aufzutreten. — SeO₂ hat von 360 bis 500° das n. Mol.-Gew. Die Farbe (gelbgrün) wechselt nicht, wenn variable Mengen O₂ zugegeben werden; also ist nur SeO₂ im Dampf anwesend. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 151—55. Jan. 1932. Pasadena, Calif., GATES chem. Lab.) W. A. ROTH.

P. M. van Doormaal und F. E. C. Scheffer, *Bestimmung der Dampfdrucke des Phosphortrioxyds*. Das Phosphortrioxyd wird nach dem Verf. von WOLF u. SCHMAGER (C. 1929. I. 2516) in einer wenig modifizierten Apparatur gewonnen. Die zur Best. der Dampfdrucke zwischen 56,4 u. 177,4° verwendete Apparatur ist abgebildet. Die Tension wird nach der Formel $\log p = -2860,0/T + 11,0516 - 0,00400 T$ berechnet. Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten überein. Es wird bestimmt: Kp. 175,4°, Mol. Verdampfungswärme 9,4 Cal. Das Molekül hat die Größe P₄O₆, F. 23,8°. Die Tensionen stimmen bis 65° mit der von SCHENCK, MIHR u. BANTHIEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 1506) überein, die über diesen Temp. von SCHENCK, MIHR u. BANTHIEN beobachteten Unstetigkeiten konnten von Vff. nicht reproduziert werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1100—104. 15/11. 1931. Delft, Laboratoire de chimie de l'Ecole technique supérieure.) L. WOLF.

Hosmer W. Stone, *Die Gefrierpunkte der beiden Formen von Methylenjodid*. Daß Methylenjodid einen monotropen Umwandlungspunkt hat, ist bekannt; die An-

gaben der FF. schwanken merklich. Beim Stehen an Luft unter Lichtausschluß sinkt der F., die Fl. wird trübe, wahrscheinlich durch W.-Aufnahme. An trockenerem, unzersetztem Material wird durch verschiedene rasches Abkühlen der F. der instabilen Form zu +5,54, der der stabilen Form zu +6,01° gefunden (Unsicherheit $\pm 0,02^\circ$). Die Differenz der FF. wird mit einem BECKMANN-Thermometer zu 0,473° bestimmt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 112—14. Jan. 1932. Los Angeles, Calif.) W. A. ROTH.

L. Deffet, *Untersuchungen über die Schmelztemperaturen der organischen Verbindungen*. XIII. Beitrag zum Studium der Verbindungen C₇, C₈, C₉, C₁₀. (XII. vgl. TIMMERMANS, C. 1930. II. 208.) Es werden 36 Verb. mit n. Kette rein hergestellt (Aldehyde, Alkohole, Bromide, Jodide, Nitrile, Säuren, Ester, Säurechloride, Amide, Säureanhydride, Ketone, Ketoxime, Phenone von n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl). Tabelliert werden: F., Kp.₇₆₀, d/d_p , s bei 0°, 15°, 30°, d_s/d_t , Ausdehnungskoeff., n_{15} für viele Spektrallinien, d_n/d_t , Mol.-Refr., Viscosität bei 15 u. 30°, $d\eta/dt$. Das Alternieren der F.F. wird eingehend studiert; die Erscheinungen sind in den verschiedenen Gruppen sehr verschieden. Die übrigen Eigg. ändern sich meist sehr kontinuierlich; nur bei $d\eta/dt$ für die Säurechloride tritt eine leichte Anomalie auf. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 385—402. 1931. Brüssel, Univ., Lab. f. phys. Ch.) W. A. ROTH.

C. Travis Anderson, *Die Wärmeinhalte von Kupfer- und Bleisulfid bei tiefen Temperaturen*. (CaS, MnS, FeS vgl. C. 1931. I. 2027.) Die elektr. Meßapparatur wird verbessert. Untersucht werden Cu₂S (D. 22,4°, 15°, 30°), CuS (natürlicher Covellit D. 21,2° 4,64), PbS (natürlicher Bleiglanz; D. bei 22,4° 7,57 u. ein im CO₂-CS₂-Strom hergestelltes, sublimiertes Präparat; D. bei 22,4° 7,57). Die Materialien waren fast analysenrein. Gemessen wird zwischen 54 u. 295° absol. Die Daten stimmen mit den nicht sehr zahlreichen in der Literatur ziemlich gut überein. Grenzen: Cu₂S 7,99 u. 18,18, CuS 4,41 u. 11,34, PbS 6,53 u. 11,87. Θ wird angenommen für Cu₂S 92, für CuS 166, für PbS 107. Die Entropien bei 25° sind in der gleichen Reihenfolge 28,9 \pm 0,5, 15,9 \pm 0,3, 21,9 \pm 0,4; die Bildungswärmen (beste Literaturwerte) —19,00, —11,60 u. —20,60 kcal (mit thermodynam. Vorzeichen); die freien Energien bei 25° —20,64, —11,72 u. —20,20 kcal. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 107—11. Jan. 1932. Berkeley Calif., Bur. of Mines, Pacif. exper. Station.) W. A. ROTH.

M. B. Neumann, *Die Untersuchung der Wärmekapazität vom binären System CH₃COOH + H₂O bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. mißt durch elektr. Beheizung mit einer Hg-gefüllten Glasspirale wahre spezif. Wärmen von 5—100°/ig. Eg.-Lsgg. bei 23,9, 42, 59,5 u. 80,5°. F. des Eg. +16,7°. $c_p = 0,463 + 0,00091 \cdot t$. Für die Eg.-Lsgg. ist c_p keine Linearfunktion von t . c_p ist stets größer, als sich nach der Mischungsregel berechnet. Die von LÜDEKING 1886 nach Unstetigkeiten in den Kurven vermuteten vier Hydrate existieren nicht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 158. 258—64. Jan. 1932. Leningrad, Univ., Lab. f. phys. Ch.) W. A. ROTH.

A. S. Socolik, *Wärmekapazitäten der wässrigen Lösungen von Schwefelsäure*. Vf. mißt bei 60 u. 80° u. teilt unveröffentlichte Werte von SAVARITZKY für 22,5 u. 40° mit. Messung der wahren spezif. Wärmen durch elektr. Beheizung (vgl. vorst. Ref.). Der Einfluß der Verdampfung, der von der REGNAULT-PFAUNDLERSchen Formel nicht erfaßt wird, wird diskutiert. — Die benutzte H₂SO₄ schmolz bei +10,5, das Hydrat H₂SO₄·H₂O bei +8,55—8,60°. Die Zunahme der Wärmekapazitäten gegen C₂₀ steigt ab 40% zuerst regelmäßig an u. zeigt für H₂SO₄·1 H₂O ein ausgeprägtes Minimum. Die Mischungsregel gilt nicht, außer für das Hydrat H₂SO₄·1 H₂O u. das Gebiet bis 0,6 H₂O. Bei ca. 97% ist die Abweichung von der Mischungsregel ein Maximum. Bei H₂SO₄·6 H₂O tritt ein mit steigender Temp. undeutlicher werdender Wendepunkt auf (mit Wärmebindung vor sich gehende Dissoziation des Hydrats H₂SO₄·1 H₂O nach BIRON [1898]), bei 20 u. 50° außerdem ein Minimum bei etwa H₂SO₄·77 H₂O. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 158. 305—12. Jan. 1932. Leningrad, Univ.) W. A. ROTH.

P. Günther, E. Wassmuth und L. A. Schryver, *Die Bildungswärme des Ozons*. Der bisher sicherste Wert (KAILAN u. JAHN 1910), —34,50 kcal bei konstantem Vol., ist um 1% unsicher. Vff. arbeiten nicht nach der Durchströmungs-, sondern der Explosionsmethode. Geeicht wird das Calorimeter mit der Verbrennungswärme von CO (+67,70 kcal bei konstantem Druck). Die Temp.-Erhöhung wird mit 120 Cu-Konstantenelementen gemessen. Die zersetzte Menge wird aus der Druckänderung berechnet (Bromnaphthalinmanometer). — Das destillierte Ozon wird mit O₂ stark verd. Resultat bei konstantem Druck —33,93 kcal pro Mol; Unsicherheit ca. 1/2 %.

Der Wert liegt innerhalb der Fehlergrenze von KAILAN u. JAHN. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 158. 297—304. Jan. 1932. Berlin, Univ.) W. A. ROTH.

Merle Randall und Mikkel Frandsen, *Bestimmung der freien Energie von Ferrohydroxyd aus Messungen der elektromotorischen Kraft*. Die Ketten $\text{Fe}, \text{Fe}(\text{OH})_2 \mid 0,05\text{-mol. Ba}(\text{OH})_2 \mid \text{HgO}, \text{Hg}$ werden gemessen, wobei teils elektrolyt. auf Pt niedergeschlagenes Fe, teils mit H_2 reduziertes Fe, teils gutes Elektrolysen, teils Fe aus einem EDISON-Akkumulator benutzt wird. Um die Passivität aufzuheben, wird schwach kathod. mit H_2 polarisiert. Bei der Herst. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. beim Aufbau der Ketten wird jeder Sauerstoffzutritt verhindert. Ferner werden einige Ketten mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ untersucht. Vers.-Temp. 25°. Die EKK. ändern sich wegen der Beladung mit H_2 zeitlich, so daß über ein Jahr lang gemessen wird. Für Pt, $\text{H}_2 \mid 0,05\text{-mol. Ba}(\text{OH})_2 \mid \text{HgO}, \text{Hg}$ finden Vff. 0,9266 V. Die Ketten mit Fe, das durch H_2 aus Oxyd reduziert ist, zeigen eine höhere EK. als die anderen, später versagt der Kontakt mit dem tragenden Pt-Draht. Mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sind die EKK. kleiner u. inkonstant. Der sicherste Endwert für die Ketten mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist $0,973 \pm 0,005$ Volt. $\Delta F_{298} = -44\,900 \pm 230$ cal. ΔF_{298} für die Rk. $[\text{Fe}] + (\text{O}_2) + (\text{H}_2)$ ist $-115\,200$ cal. Aus Löslichkeitsprod. errechnet sich aus den EKK. zu $1,45 \cdot 10^{-15}$. Die freie Energie der Rk. $[\text{Fe}] + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})_2] + (\text{H}_2)$ folgt zu -2980 cal, so daß die Korrosion von Eisen in W. thermodynam. erklärt ist. Vgl. nächst. Ref. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 40—46. Jan. 1932. Berkeley, Calif.) W. A. R.

Merle Randall und Mikkel Frandsen, *Das Normalpotential (standard electrode potential) von Eisen und der Aktivitätskoeffizient von Ferrochlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) HAMPTON maß (C. 1926. II. 988) die EK. einer Kette $\text{Fe} \mid \text{FeCl}_2, 0,1\text{-mol.} \mid \text{HgCl}, \text{Hg}$ mit Fe, das aus Oxyd mit H_2 reduziert war; während die Vff. hatten mit solchem Fe in Kontakt mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. 0,05 mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ keine Vers. durchführen können. Die EKK. von Ketten, die reduziertes oder elektrolyt. abgeschiedenes Fe in Kontakt mit 0,1-mol. FeCl_2 enthalten, ändern sich in den ersten Wochen stark. Die EK. ist von der Teilchengröße (d. h. von der Stromdichte bzw. der Temp. der Red.) abhängig. Nach Entfernung der kleinsten Teilchen ist der Endwert bei 25° $0,7996 \pm 0,0010$ V, gleichgültig, wie das Fe hergestellt war. HAMPTON fand 0,8088 Volt. Die Aktivitätskoeffizienten von FeCl_2 werden aus Gefrierpunkterniedrigungen berechnet. — HAMPTONS höherer Wert wird durch die Ggw. von feinen Teilchen gefälscht sein, wie besondere Verss. über einen längeren Zeitraum erweisen. Die EK. für die Aktivität 1 ist 0,7078 V, $\Delta F_{298} = -32\,660$ cal; für die Rk. $[\text{Fe}] \rightarrow \text{Fe}''$ folgen $-20\,310$ cal; aus HAMPTONS Messungen des Gleichgewichts $[\text{Fe}] + 2 [\text{TlCl}] = \text{Fe}'' + 2 \text{Cl}' + 2 [\text{Tl}]$ u. GERKES Messungen (1922) von $[\text{Tl}] + [\text{AgCl}] = [\text{TlCl}] + [\text{Ag}]$ folgen für $[\text{Fe}] \rightarrow \text{Fe}'' -20\,245$ cal. Das „standard single potential“ von $[\text{Fe}] \rightarrow \text{Fe}''$ ist 0,4402 Volt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 47—54. Jan. 1932. Berkeley, Calif.) W. A. R.

Louis J. Gillespie und Henry A. Ambrose, *Die Absorptionswärme von Wasserstoff in Palladiumschwarz bei 0°*. (Vgl. C. 1932. I. 484.) Bei heterogenen Systemen ist es fraglich, ob sich bei der schnellen thermochem. Messung der wirkliche Gleichgewichtszustand einstellt. — Das Pd wird besser von NH_4Cl befreit als früher (C. 1926. II. 325), was die Gasaufnahme erleichtert. Vff. benutzen ein Eis calorimeter mit geteilter Capillare; die Korrektur für den Gang ist meist $< 1\%$. Wenn 1 g Pd n Mole H_2 absorbiert, ist $-\Delta U = -8740 \cdot n - 0,01$ cal; auch die Daten von MOND, RAMSAY u. SHIELDS (1898) liegen auf der Geraden, soweit die Zus. Pd_2H nicht überschritten wird. — ΔH ist für den Fall, daß die beiden festen Phasen die mittlere Zus. Pd_2H haben, 9280 cal₁₅. Der Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von GILLESPIE u. HALL (s. o.) aus Druckmessungen abgeleiteten überein. (Vgl. nächst. Ref.) (Journ. physical Chem. 35. 3105—10. Nov. 1931. Mass. Inst. of Technol., Res. Lab. of phys. Chem.) W. A. ROTH.

Louis J. Gillespie und John H. Perry, *Eine außergewöhnliche Isotherme des Systems Palladium-Wasserstoff bei 0°*. (Vgl. vorst. Ref.) GILLESPIE u. HALL (C. 1926. II. 325) schließen, daß oberhalb 80° eine Lsg. von Wasserstoff in Pd mit Pd_2H im Gleichgewicht stehen kann. Die dagegen sprechenden Gründe werden kritisiert. Eine Konz.-Druck-Isotherme bei 0° wird genau durchgemessen. Bei kleinen Drucken werden die früheren Resultate bestätigt (Pd aus Palladosammin): Anstieg des Druckes bis 4 mm, dann Druckkonstanz bei weiteren H_2 -Zugaben; bis etwa zu Pd_2H . Ein nach WIELAND hergestelltes Pd hingegen zeigte den Knick bei 4 mm nicht, vielmehr stieg der Druck von etwa 10 cem/g Pd an rapide, aber regelmäßig u. reproduzierbar bis 110 mm bei 0,95 Atomen H pro g-Atom Pd an. Oberhalb 0° ist dergleichen nie beob-

achtet. (Journ. physical Chem. 35. 3367—70. Nov. 1931. Mass. Inst. of Technol., Res. Lab. of phys. Chem.) W. A. ROTH.

W. Walker Russell und Osborne C. Bacon, Die „Adsorptionswärmen“ von Sauerstoff an Nickel- und Kupferkatalysatoren. Die Metalle werden aus Nitrat, das in Oxyd verwandelt wird, durch Red. mit H₂ hergestellt. Für die therm. Bestst. wird ein Eis calorimeter benutzt. Als Promotor wird ThO₂ (aus Nitrat) zugesetzt. Die ersten „Adsorptionswärmen“ sind in den Vorvers. mit Ni von der Größenordnung 95 kcal, sie sinken dann auf etwa 85 kcal. Selbst bei —38° wird O₂ noch stark adsorbiert; die Adsorption bei 0° ist schnell u. irversibel. — In genaueren Verss. mit Ni wird gefunden, daß die therm. Effekte, abgesehen von der ursprünglichen Oberfläche des „angeregten“ (promoted) Katalysators, gut konstant sind, bis eine gegebene Oberfläche abgesätt. ist (ca. 91 kcal pro Mol O₂). Wenn der O₂-Druck über der Oberfläche ansteigt, sinkt der therm. Effekt ab; doch sinkt der Druck langsam auf Null ab. Erhitzen auf 300—400° schafft eine neue, wieder anfangs mit demselben therm. Effekt adsorbierende Oberfläche, die mit Sauerstoff beladene Oberfläche adsorbiert Wasserstoff, ohne daß viel W. gebildet wird (Wärmeeffekt ca. 23—28 kcal/Mol). Bei W.-Bldg. sind die Effekte natürlich höher. Beim Erhitzen reagiert der adsorbierte Sauerstoff u. bildet stabiles Oxyd. — Bei Cu sind die Erscheinungen analog, nur wird viel weniger O₂ adsorbiert u. man erhält an Cu mehr differentiale Adsorptionswärmen (mit steigender Adsorption abnehmende Werte), während beim Ni mehr integrale Wärmestönungen gemessen werden; auch sind die Effekte kleiner; an angeregtem Cu als Anfangswert 82 kcal statt ca. 98 bei Ni. Angeregtes Cu hat eine wesentlich wirksamere Oberfläche als nichtangeregtes. Nach dem Erhitzen verwischen sich die Unterschiede. Um den Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsvermögen für O₂, den therm. Effekten einerseits u. der katalyt. Wrkg. andererseits zu untersuchen, wird die Geschwindigkeit der Äthylen-Wasserstoff-Umsetzung an verschiedenen Cu-Oberflächen gemessen. Wenn die ursprüngliche Oberfläche eines Katalyten um 41% vermindert wird (aus der O₂-Adsorption geschlossen), sinkt die katalyt. Wrkg. um 80%. Weiteres Erhitzen (Bldg. neuer Oberflächen) setzt die Adsorptionsfähigkeit, die Adsorptionswärmen u. die katalyt. Aktivität weniger herab. Quantitative Beziehungen sind schwer aufzustellen. — ThO₂ ist bei Ni ein besserer Promotor als an Cu. Die therm. Adsorptionseffekte sind etwa ebenso groß wie an Pt-Schwarz. Gelegentlich beobachtete größere Adsorptionswärmen nähern sich den Bildungswärmen der Oxyde, so daß man annehmen muß, daß an angeregten Oberflächen auch bei 0° schon Oxydbldg. auftritt. Regenerierte Oberflächen neigen weniger dazu: Der Sauerstoff ist schon bei tieferen Temp. durch Red. zu entfernen. Die Vorgänge, die sich dabei überlagern, werden eingehend diskutiert. Die hier für eine Rk. konstatierten Zusammenhänge dürften allgemein gelten. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 54—71. Jan. 1932. Providence, Rhode Island.) W. A. ROTH.

Marcel Prettre, *Experimentaluntersuchungen über die Oxydation und die Entflammung der brennbaren Gasgemische*. (Vgl. C. 1931. II. 1260. Literatur u. H₂-Gemische.) Vf. untersucht CO-Gemische, die gut getrocknet sind. Bis zu 50% CO, 50% Luft schwankt die Entflammungstemp. wenig u. steigt dann rasch. Zwischen 5,6 u. 93% CO tritt Entflammung ein (659 bzw. 727°); während die Grenzen bei Zimmertemp. 16,3 u. 70% sind. Die Flammen treten später auf u. dauern länger an als bei H₂-Gemischen; vor der Entflammung ist ein Leuchten zu bemerken (langsame Oxydation, s. u.). Bei CO-Gemischen hat Ggw. von CO₂ keinen Einfluß auf die Entflammungstemp., wohl aber W.-Dampf oder H₂ (selbst in minimalen Konz.). Bei Ggw. von H₂ treten kaum Verzögerungen ein. CH₄ erhöht die Temp., die Brillanz u. die Verzögerung. — Vf. untersucht dann CS₂-Gemische. Die Entflammungstemp. der CS₂-Luftgemische steigt linear von 1,3 Vol.-% (138°) bis 34,0 Vol.-% (338°). Die Verzögerung ist deutlich. Das Leuchten vor oder ohne Auftreten der Flamme ist schwach. Kleine Mengen Verbrennungsprod. sind ohne Einfluß auf die Entflammungstemp., verstärken aber die Verzögerung; W.-Dampf ist ohne Einfluß. Bei ungenügendem Luftgeh. bildet sich stets ein dunkelbrauner Überzug, unl. in verd. Säuren, l. in Alkalien. Zus. (CS)_n.

Im zweiten Abschnitt wird die langsam, unter Lichterscheinung vor sich gehende Oxydation untersucht, die bei CO u. CS₂ unterhalb der Entflammungstemp. auftritt. Dazu werden drei Durchströmungsapp. konstruiert; die Schwächen früher benutzter App. werden diskutiert. Das gesamte Rohr muß die gleiche Temp. besitzen, das Gasgemisch muß homogen u. von ganz konstanter Zus. sein. Die App. werden genau beschrieben u. abgebildet. — Bei H₂-Gemischen tritt die studierte Erscheinung niemals

auf, bei CO (Strömungsgeschwindigkeit 1 l/Stde.) zwischen 10,5 u. 86,4 Vol.-% ab 600—640°. Gemische mit CO-Überschuß leuchten in einem größeren Temp.-Intervall u. stärker als solche mit Luftüberschuß. Es entsteht stets nur CO₂. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit wird studiert. Geh. an W.-Dampf ändert weder die Temp., noch die Stärke des Aufleuchtens.

Auch bei CS₂ ist das Temp.-Gebiet des Leuchtens um so größer, je größer der CS₂-Überschuß ist. Die Entflammung tritt dann erst bei erheblich höheren Temp. auf als bei den früheren Verss. mit ruhendem Gas. Zwischen 10 u. 15 Vol.-% CS₂ ist das Leuchten, dessen Farbe mit der Zus. des Gemisches wechselt, am stärksten. (CS)_n bildet sich schon vor dem Auftreten des Leuchtens, u. zwar zuerst als Nebel. Die Bldg. von (CS)_n wird durch die die Entflammung verzögernde Wrkg. der Prodd. der langsamen Verbrennung erleichtert. W.-Dampf hat kaum Einfluß. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 6. 269—309. 1931. Paris, Sorbonne.) W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Augustin Boutaric und Charles Tourneur, *Über die Untersuchung von kolloiden Lösungen mittels Polarisation des von ihnen gestreuten Lichtes.* (Vgl. C. 1931. II. 2571.) Das Studium der Polarisation des von einer kolloiden Lsg. gestreuten Lichts kann Aufschlüsse gewähren über die Veränderungen, die der Flockung vorgehen. — Bei Verdünnung nimmt die Polarisation des zerstreuten Lichts zu in dem Maße, wie die Intensität dieses Lichts sinkt. — Bei einer Flockung, die durch Elektrolytzusatz hervorgerufen wird, fällt die Polarisation von einem bestimmten Anfangswert bis zu einem minimalen Grenzwert, u. zwar um so schneller, je konzentrierter die Elektrolytlsg. ist, bleibt dann konstant, um wieder anzusteigen, sowie die Sedimentation einsetzt. Genügt der Elektrolytzusatz nicht, um eine Flockung zu bewirken, dann wird nur der Polarisationsabfall beobachtet, so daß der Endwert mit dem minimalen Grenzwert ident. ist. — Der minimale Grenzwert ist von der Elektrolytkonz. abhängig u. nimmt im allgemeinen ab mit steigender Konz. Auf jeden Fall trennt derjenige Konz.-Wert, dessen Erhöhung keine weitere Verringerung des minimalen Polarisationsgrenzwertes hervorruft, die Zone der schnellen Koagulation von der langsamen, so daß die Beobachtung des Polarisationseffektes ein sehr brauchbares Kriterium für die Koagulationsvorgänge liefert. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1011—12. 23/11. 1931.) GURIAN.

E. L. Lederer, *Theoretisches zum Verlauf der Abkühlungskurven bei gelatinierenden Systemen.* Deckt sich im wesentlichen mit der im C. 1931. II. 1947 referierten Arbeit. (Kolloid-Ztschr. 57. 16—20. Okt. 1931. Hamburg, Inst. f. Physikal.-Biolog. Lichtforsch., Abt. f. physikal. Chemie.) GURIAN.

Fritz Muttoné und Wolfgang Pauli, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie.* XXV. *Abhängigkeit der Eigenschaften der Al-Oxydsole vom Kolloidäquivalent.* (XXIV. vgl. C. 1930. I. 3016.) Aus Al-Gries, Sublimatlg. u. AlCl₃-Lsg. wurden mit u. ohne Wärmezufuhr Al-Oxyhydratsole hergestellt, in welchen das Kolloidäquivalent *K* — die auf eine freie Ladung des Gegenions entfallende Zahl Al-Moll. — in weiten Grenzen variierte. An diesen Solen wurde die Abhängigkeit der physikal.-chem. Eig. (Cl-Aktivität, Aktivitätskoeff. des Gegenions, Leitfähigkeit u. Kolloidteilchenbeweglichkeit) vom *K* untersucht. — Es zeigte sich, daß das Kochen der Sole eine Abnahme der Aktivitätskoeff. des Gegenions u. einen Anstieg von *K* sowie der Viskosität bedingt. Mit steigendem *K* nimmt der Aktivitätskoeff. des Gegenions ab, während Wanderungsgeschwindigkeit u. Viskosität zunächst fallen, um nach einem Minimum wieder schwach anzusteigen. Zum Verständnis dieses Verh. wird die durch Kochen bzw. im Falle eines hohen Kolloidäquivalents stattfindende Sekundärteilchenbldg. herangezogen. — Der Zusammenhang zwischen freier Ladung u. Viskosität zeigt sich in der Tatsache, daß Sole von sehr verschiedener Cl-Aktivität u. Reibung dieselben Reibungskonstanten erhalten, wenn sie durch entsprechende Verdünnung auf dieselbe Chloraktivität gebracht werden. — Die Flockung der Al-Oxyhydratsole durch Eiweißkörper wie Ovalbumin u. Serumalbumin erfolgt bei kleinerem *K* schon bei sehr niedrigen Schwellenwerten, erfordert jedoch bei mittlerem *K* sehr hohe Konz., wonach bei größerem *K* wiederum die Schwellenwerte etwas sinken, was durch die Verschiedenheit der Teilchen- u. Gesamtladung der verschiedenen Aggregate erklärt wird. — Die Beziehungen zwischen Solleitfähigkeit u. Kolloidionenbeweglichkeit sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden. Die Verss. sollen auch auf andere Sole ausgedehnt werden. (Kolloid-Ztschr. 57. 312—24. Dez. 1931. Wien, Inst. f. medicin. Kolloidchemie d. Univ.) GURIAN.

St. J. von Przylecki und R. Majmin, *Untersuchungen über die Bindung der Biokolloide*. I. u. II. Teil. Es wird untersucht, in welchem Maße mit Alkohol gefällte Stärke bzw. Dextrin Gelatine adsorbieren. Die Bindung ist abhängig vom pH sowie vom Salzgeh. der Lsg. Bei der Fällung wirkt die Gelatine schützend. — Ferner wird die Bindung von Stärke u. Dextrin an hitzedenaturiertes Ovalbumin untersucht. Die Bindung von Stärke hat ein Minimum am isoelekt. Punkt. Die Natur der Bindung ist anscheinend an den beiden Seiten des isoelekt. Punktes verschieden. Im sauren Gebiet kommt sie durch den Gegensatz der Ladungen zustande (wofür die hier auftretende Sensibilisierung gegen Aussalzen sowie die Irreversibilität der Bindung beim Verdünnen spricht), im alkal. Gebiet vielleicht durch lockere chem. Kräfte. Neutral-salz setzt die gebundene Menge herab. — Die Bindung von Dextrin scheint anderer Natur zu sein. Sie ist nicht pH-abhängig. (Biochem. Ztschr. 240. 98—122. 30/9. 1931. Warschau, Univ.)

G. V. SCHULZ.

Wolfgang Pauli, *Über die Beziehungen der Proteine zu Kolloiden und Elektrolyten*. Es wird eine einheitliche elektrostat. Deutung der im System Protein-Kongoblausol-Elektrolyt auftretenden Erscheinungen (Flockung, Sensibilisierung, Schutzwirkg.) gegeben. — Die negativen Teilchen des Farbstoffes reagieren mit den polyvalenten Zwitterionen des Eiweißes je nach Konz.-Verhältnis in verschiedener Weise: Ist die Konz. an Proteinteilchen wesentlich geringer als an Farbstoffteilchen, so lagern sich mehrere Farbstoffteilchen (2—10) um ein Proteinteilchen, so daß ein negatives Sekundärteilchen entsteht. Dieses ist durch CO₂, das seine Ladung ins Positive verschiebt, fallbar. — Ist relativ viel Protein im System, so tritt gegenseitige Flockung ein, u. zwar völlige Flockung bei äquivalenten Mengen. Hieraus wird geschlossen, daß zunächst Doppelteilchen entstehen (aus je einem Farbstoff- u. einem Proteinteilchen), die sich dann auf Grund des Ladungsgegensatzes zwischen Protein u. Farbstoff weiter aggregieren. Überschub an Protein wirkt nicht lösend, da keine Umhüllung stattfindet. — Der Gegensatz zwischen Schutzwirkg. u. Sensibilisierung gegen Flockung durch NaCl wird aus der verschiedenen Natur der Sekundärteilchen abgeleitet: Sensibilisierung entsteht bei Einw. von NaCl auf Sole mit geringem Proteingeh. Hierbei liegen die negativen Sekundärteilchen der ersten Art (1 Protein + n Farbstoff) vor, deren Ladung das NaCl herabsetzt, so daß sie koagulieren. — Schutzwirkg. tritt auf bei Anwesenheit von viel Protein, wobei die Teilchen der zweiten Art (1 Protein + 1 Farbstoff) vorliegen. Hier wirkt der Ladungsgegensatz zwischen Protein u. Farbstoff flockend. Da NaCl die Ladung herabsetzt, wirkt es also hier schützend. (Die Schutzwirkg. ist gegenseitig: NaCl hemmt die Fällung durch Protein; Protein hemmt Fällung durch NaCl). — Modellverss. mit Glykokoll ergeben dasselbe, wo es nur auf die Zwitterionenwirkg. ankommt (Schutzwirkg.). Dort wo es außerdem auf die Molekülgröße ankommt (Sensibilisierung, Flockung), ist der Proteineffekt nicht zu erzielen. (Naturwiss. 20. 28—36. 8/1. 1932.)

G. V. SCHULZ.

Gustav Schwenker, *Über eine wesentliche Verfeinerung der Oberflächenspannungsmessung nach der Bügelmethode und über die Oberflächenspannung verdünnter Salzlösungen*. Zur Erforschung der Oberflächenbeschaffenheit von Fl. wird die Oberflächenspannung von verd. Alkalichloridlsgg. (LiCl, NaCl, KCl) untersucht, wozu die etwas modifizierte u. verfeinerte Tauchbügelmethode von LENARD verwendet wird, welche absol. Oberflächenspannungswerte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,044\%$ anzugeben gestattet, während Relativmessungen eine Genauigkeit von mindestens $\pm 0,011\%$ besitzen. Die Werte der Oberflächenspannung des W. wurden bei 0° zu 75,59, Dyn/cm u. bei 18° zu 72,86₃ Dyn/cm bestimmt. Messungen der Oberflächenspannung von Salzlsgg. im Konz.-Bereich 0—0,15-n. zeigten dieselbe Oberflächenspannungserhöhung (Werte innerhalb der Fehlergrenze). Vergleich der aufgenommenen Oberflächenspannungskonz.-Kurven mit den von GRADENWITZ (Diss. Breslau, 1902) nach der abgeänderten Steighöhenmethode erhaltenen ergab gute Übereinstimmung im Gang der Werte. — Zum Schluß folgen theoret. Betrachtungen, ausgehend von der LENARDSchen Vorstellung über den Aufbau der Oberflächenschicht u. der Formel von HEYDWEILLER. Diese führen zum Ergebnis, daß die relative Konz. in der Oberfläche (die durch die bestehende Potentialdifferenz bei äußerst verd. Lsgg. sehr groß gewesen ist) mit wachsender Konz. abnimmt. — Auf Grund der gleichen Erhöhung der Oberflächenspannung durch alle drei untersuchten Salze wird angenommen, daß die Oberflächenspannungserhöhung nur von der Konz. in Gramäquivalent/l abhängig ist, die Art der Moll. u. Ionen also bedeutungslos ist. Das Vol. der Ionen ist bei vollkommen dissoziierten Lsgg. in der Oberflächenschicht proportional ihrer M., was dahin gedeutet werden kann, daß die

untersuchten Ionen in verd. wss. Lsgg. überwiegend aus W. bestehen. — Es erscheint nicht möglich, auf Grund der HELMHOLTZschen Formel $\Theta_a = D V^2 / 8\pi d$ (Θ_a = Oberflächenspannungsänderung, D = Dielektrizitätskonstante, d = Abstand der Doppelschicht, V = Potentialdifferenz der elektr. Doppelschicht) aus Messungen der Potentialdifferenz u. der Oberflächenspannung etwas über die Größe der Dielektrizitätskonstante in der Oberflächenschicht auszusagen. (Ann. Physik [5] 11. 525—57. 27/10. 1931.) GUR.

F. M. Schemjakin, *Zur Frage der Morphologie chemischer Reaktionen in Gelen*. V. Mitt. *Zur Theorie periodischer Reaktionen*. (IV. vgl. C. 1931. II. 2578.) In Fortsetzung der Unters. über Rkk. in Gelen werden Tropfen von gesätt. Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$, $K_4Fe(CN)_6$ u. $FeSO_4$ auf Gelatine gebracht, die bereits $Ag_2Cr_2O_7$ -Schichtungen enthält. Es zeigt sich, daß der $K_2Cr_2O_7$ -Tropfen die ursprünglichen Schichtungen benetzt, während $K_4Fe(CN)_6$ es nicht tut. Im ersten Fall wird eine Schwellung der LIESEGANGSchen Schichten, im letzten eine Kontraktion beobachtet. Bei Anwendung von $FeSO_4$ entsteht um jeden Tropfen ein Ring des, infolge des Zusammenziehens, eingedrückten Gels. Dieser Ring ist farblos nach außen u. gelb auf der zum $FeSO_4$ gerichteten Seite. Sowohl im Falle des $K_4Fe(CN)_6$ als auch des $FeSO_4$ u. der weiterhin benutzten Sulfate des Cu, Co, Cd u. des Na_2HPO_4 bilden sich einige Zeit nach Eintropfen dieser Substanzen in ihrer Nähe parabolartige Ausscheidungen der betreffenden Ag-Verb. Aus den Lsgg. der Co-, Cu- u. Cd-Sulfate werden Krystalle (den Dichromatschichtungen entlang) niedergeschlagen. Bei Anwendung von Na_2HPO_4 wird das Ag-Dichromat allmählich in Ag-Phosphat umgewandelt. — Auf Grund der Ergebnisse kommt Vf. zu der Ansicht, daß Rkk. in Gelen von einer Änderung der elektr. Ladungen der Stoffe begleitet sind, welche von der Adsorption von verschiedenen geladenen Teilchen bedingt ist. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal Sser. A. Shurnal obtschei Chimii] 1 (63). 455—59. 1931.) GURIAN.

Ernst Münter, *Experimentelle Untersuchungen über Diffusion von Flüssigkeiten*. Die Diffusionskoeff. von Fl. werden nach der abgeänderten WIENERSchen Methode gemessen, wonach das Gefälle des Brechungsindex als Funktion der Höhe bestimmt wird. Hierbei wurde eine Glasskala durch die Diffusionsschicht hindurch fotografiert u. die Verschiebung der Skalenteile gemessen. Für den Fall, daß die Brechungsindices der beiden ineinander diffundierenden Substanzen zu ähnlich sind, wie z. B. bei W. u. A., konnte die benutzte Arbeitsweise nicht durchgeführt werden. Dagegen konnte der Diffusionsvorgang an $CH_3OH \leftrightarrow C_6H_5NO_2$, $C_6H_6 \leftrightarrow CCl_4$, $CCl_4 \leftrightarrow C_6H_5NO_2$ im ganzen Konz.-Bereich verfolgt werden, u. die erhaltenen Werte zeigten gute Übereinstimmung mit den von GERLACH (C. 1931. II. 1685) nach der Schwimmermethode gewonnenen. — Die Theorie des Strahlenganges wird mathemat. dargelegt. (Ann. Physik [5] 11. 558—78. 27/10. 1931. Königsberg, Physikal. Inst.) GURIAN.

H. Bechhold, M. Schlesinger und K. Silbereisen, *Porenweite von Ultrafiltern*. Unter Mitarbeit von L. Maier und W. Nürnberger. Zur Best. der größten Poren eines Filters wurde bisher der Druck gemessen, welcher genügt, um Luft durch ein mit Fl. erfülltes Filter zu drücken. Vf. übertragen dieses Prinzip auf Fl.-Paare mit niederen Grenzflächenspannungen. Eine Apparatur wird beschrieben, die derartige Messungen mit Systemen fl./fl. gestattet. Infolge des Reibungswiderstandes in den Poren, dessen Einfluß um so mehr hervortritt, je geringer die Grenzflächenspannung ist, erniedrigt sich jedoch der zum Durchtritt durch enge Poren erforderliche Druck in geringerem Maße als nach dem Verhältnis der Grenzflächenspannungen zu erwarten wäre. So erhält man bei Übergang von dem System Luft/Isobutylalkohol auf W./Isobutylalkohol eine Erniedrigung der erforderlichen Drucke — u. damit der unteren Grenze des Meßbereichs — nur auf $1/4$ statt auf $1/12$. Das System Glycerin/Isobutylalkohol erweist sich wegen des völligen Überwiegens des Reibungsfaktors neben der Grenzflächenspannung als unbrauchbar. Nicht nur das benutzte System, sondern auch das Vorhandensein oder Fehlen einer keram. Unterlage u. die Art der Drucksteigerung sind von starkem Einfluß auf das Meßergebnis. Doch konnten durch vergleichende Messungen konstante, von der Porenweite unabhängige Umrechnungsfaktoren ermittelt werden, mit deren Hilfe die mittels verschiedener Meßarten gewonnenen Zahlen auf die gleiche als Bezugsmethode gewählte Meßart bezogen werden können. Als Bezugsmethode wählten Vf. die Methode Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage. Die aus den Ergebnissen dieser Meßart berechneten Zahlen entsprechen annähernd den wahren Werten der Porenweite. Der bei beginnendem Durchtritt von Luft abgelesene Druck entspricht bis zu ca. $0,5 \mu$ herab unmittelbar den einzelnen größten Poren des Filters. Durch Umrechnung auf diese Meßart ergibt sich ebenfalls

das Gebiet, in dem die maximalen Poren des Filters liegen. Die quantitative Berücksichtigung der Fl.-Reibung führt an Stelle der CANTORSCHEN Formel zu einem Ausdrück, der unter gewissen Voraussetzungen gestattet, für Porenweite u. Porenlänge Angaben zu gewinnen, die von den Vers.-Bedingungen unabhängig sind. Die Länge der Poren ergibt sich bei einer CHAMBERLAND-Kerze als das Dreifache, für Filtermembranen als das Fünf- bis Zehnfache der Filterdicke. Die Bedeutung einer der Messung vorangehenden genügenden Durchtränkung des Filters wird erörtert. Schließlich werden Erfahrungen mitgeteilt über die Herst. von Eg.-Kolloidium-Ultrafiltern von gut reproduzierbarer Durchlässigkeit, sowie über den Einfluß verschiedener Einww. auf die Porosität der Filter. (Kolloid-Ztschr. 55. 172—98. 1931. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.)

DÜSING.

Maynard F. Witherell, *Die Adhäsion von Leim*. Nach der Methode von C. E. LANYON (C. 1927. II. 2638) wird die Adhäsionskraft zwischen Leim u. hochhaltigen Aluminiumoxyd-Körnern bestimmt. Der Einfluß verschiedener Vorbehandlungen der Körner (Glühen, Erhitzen, Abschrecken oder Kochen in Lsgg. von NaOH, Na₂SiO₃, Chromat oder Mischungen dieser Verbh.) auf die Festigkeit der mit Leim geformten Briketts wird untersucht. (Journ. physical Chem. 35. 3583—95. 1931.)

COHN.

Hugh S. Taylor, *Die aktivierte Wasserstoffadsorption durch Zink- und Chromoxyde*. Vorläufige Mitteilung der Ergebnisse der Dissertation von V. Sickman. ZnO (hergestellt durch Erhitzen des Oxalats bei 400°) adsorbiert oberhalb 0° langsam H₂. Die von 20 g ZnO unter einem H₂-Druck von etwa 400 mm Hg adsorbierte Menge beträgt bei 0° 2,9 ccm in 1345 Min., bei 110° 7, 25 ccm in 1200 Min. u. bei 184° dieselbe Menge in 45 Min. Die Adsorption ist reversibel; bei 450° läßt sich das gesamte H₂ durch Evakuieren entfernen. Die Aktivierungsenergie der Adsorption beträgt für die mittlere bedeckte Fläche unter Ausschluß der akt. Zentren 14 kcal. Aus den Geschwindigkeitsmessungen berechnet sich für die Adsorptionswärme 21 kcal/Mol. in guter Übereinstimmung mit dem von GARNER, KINGMAN (C. 1930. II. 2752) aus der H₂-Adsorption an ihren Mischkatalysator ZnO-Cr₂O₃ berechneten Wert. Dies zeigt, daß das H₂ im Mischkatalysator an ZnO adsorbiert wird. — Im Gegensatz zu dieser aktivierten Adsorption findet unterhalb 0° eine H₂-Adsorption ohne Aktivierungsenergie an ZnO statt, die eine Adsorptionswärme von nur 1100 cal/Mol. besitzt. Die adsorbierte Menge beträgt unter denselben Bedingungen wie oben bei —190° 21 ccm u. bei —78° 3 ccm H₂. Diese Adsorption ist oberhalb von 0° gegenüber der aktivierten Adsorption zu vernachlässigen. Aber auch die aktivierte Adsorption an einzelnen Oxyden ist erheblich geringer als die an Oxydgemischen. (Nature 128. 636. 10/10. 1931. Manchester, Univ.)

ROMAN.

F. E. T. Kingman, *Die Adsorption von Wasserstoff an einem Zinkoxyd-Chromoxyd-katalysator*. (Vgl. C. 1931. II. 2582.) In Fortsetzung früherer Arbeiten wird die Adsorption von Wasserstoff an Zn-Oxyd-Cr-Oxydkatalysator bei —80°, 0° u. 100° untersucht. — Der frisch bereitete Katalysator wird bei wiederholter Behandlung mit H₂ reduziert, u. der Grad der Adsorption des Wasserstoffs wird in verschiedenen Stadien der Red. gemessen. Die aufgenommene Kurven zeigen, daß in dem Maße, in dem die Red. des Katalysators fortschreitet, die adsorbierte Menge zunächst abnimmt, um nach einem Minimum wieder zuzunehmen. Die Menge des irreversibel adsorbierten Wasserstoffs nimmt dabei ab. Der Adsorptionsabfall wird durch die Verringerung der reduzierbaren Oberflächen des Katalysators verursacht; der darauffolgende Anstieg wird dadurch bedingt, daß neue akt. Zentren, welche ohne weitere Red. adsorptionsfähig sind, die alten ersetzen. — Die drei möglichen Adsorptionsarten werden sämtlich bei der untersuchten Adsorption von Wasserstoff an Zn-Oxyd-Cr-Oxyd beobachtet, u. zwar kommt die VAN DER WAALSsche Adsorption vorzugsweise bei —80° vor. Die von einer Aktivierungs- u. Adsorptionswärme (20—30 cal) begleitete Adsorptionsform, die keine Red. des Katalysators bedingt, findet bei höheren Temp. statt, u. die irreversible Adsorption, die verschwindet, sobald der Katalysator reduziert ist, tritt nur bei 100° in beachtenswertem Maße auf. (Trans. Faraday Soc. 27. 654—61. Okt. 1931. Bristol, Abt. f. physikal. Chemie d. Univ.)

GURIAN.

Wilder D. Bancroft und J. W. Ackerman, *Aluminiumoxyd als ionisierendes Adsorbens*. (Vgl. C. 1931. II. 3431.) Untersucht wird die polare Adsorption an Al-Oxyd, ausgehend von der Arbeit von WEISER u. PORTER (C. 1928. I. 2240), welche fanden, daß die Bldg. von Al-Hydroxyd-Alizarinlacken aus Na-Alizarat nicht als Adsorption des neutralen Na-Alizarats, sondern als Austauschadsorption aufgefaßt werden muß.

Vff. stellten in dieser Richtung Verss. an, u. beobachteten, daß bei Zugabe einer alkoh. Alizarinlsg. zu Al-Oxyd ein rosagefarbter Lack entsteht, was auf eine Adsorption des roten Anions hinweist. Eine alkoh. Al-Oxydsuspension ergibt mit alkoh. Alizarin einen roten Lack, ebenso wie es auch für Na-Alizarat mit Al-Oxyd festgestellt wurde. Durch Behandlung mit H_2O_2 ändert sich die Farbe des Al-Oxyd-Alizarinlacks u. des Na-Alizarats, was aber nicht auf eine Oxydation, sondern auf Säurewvrgg. zurückgeführt wird. Im Gegensatz zum Al-Hydroxyd adsorbiert Sn-Hydroxyd nicht das Alizarinanion, sondern undissoziiertes Alizarin, bzw. Na-Alizarat u. ergibt orange bzw. purpurfarbene Lacke, während Zn-Beize undissoziiertes Na-Alizarat unter Bldg. purpurner Lacke adsorbiert. — Die Rhodaminadsorption an verschiedenen Fasern wurde studiert, wobei es sich zeigte, daß Rhodamin B u. 6 G Seide unter starker Fluorescenz färbte, daß bei der Färbung der Wolle die Fluorescenz schwächer war, u. daß Baumwolle den Farbstoff ohne jede Fluorescenzerscheinung annahm. Entsprechend ergaben die Rhodaminlacke mit Zinn keine Fluorescenz, diejenigen mit Al u. Zn eine schwache, u. solche mit SiO_2 eine starke Fluorescenz. Die Verss. beweisen, daß Rhodamin in Ggw. von Seide u. SiO_2 in hohem Maße ionisiert adsorbiert ist, während dies bei Ggw. der übrigen Stoffe nicht der Fall ist. — Schließlich wurde Farblackbldg. mit Violursäure untersucht, wobei Al-Oxyd unter schwacher Adsorption einen violetten Lack ergab, Zn-Hydroxyd weder die Säure noch das Na-Salz adsorbierte, u. Zinnhydroxyd zu einem farblosen Lack führte, also eine Adsorption der nichtdissoziierten Säure bewirkte. (Journ. physical Chem. 35. 2568—80. Sept. 1931. Cornell Univ.)

GURIAN.

Satyaprasad Roychoudhury und Inanendra Nath Mukherjee, Hydrolytische Adsorption durch aktivierte Kohle. (Vgl. C. 1932. I. 365.) Besprechung der Literatur, insbesondere der Arbeiten von BARTELL u. MILLER, SCHILOW u. FRUMKIN. Mitteilung der bereits kurz angedeuteten Ergebnisse der Verss. bzgl. der Umkehrung der zunächst negativen Ladung aktivierter Kohle beim Waschen u. bzgl. der hydrolyt. Adsorption an negativer Kohle (nur Alkali) u. an positiver Kohle (Säuren u. Alkali). Verss. zeigen, daß die Kohle in Ggw. von HCl bei geringen Konz. eine negative, bei höheren Konz. jedoch eine positive Ladung annimmt. Im selben Konz.-Bereich bleibt sie bei H_2SO_4 - u. NaOH-Anwendung negativ. Aus den Ladungsmessungen wird geschlossen, daß H^- , OH^- , Cl^- u. SO_4 -Ionen auf der festen Seite der Oberfläche adsorbiert werden. (Kolloid-Ztschr. 57. 302—07. Dez. 1931. Kalkutta, Chem. Abt. d. Univ.)

GURIAN.

Satyaprasad Roychoudhury, Die relativen Adsorbierbarkeiten von Säuren durch aktivierte Kohle und die Massenwirkung des Adsorbenten. Kurze Zusammenfassung der in früheren Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) behandelten Fragen. Es wird betont, daß bei der Säureadsorption keine Beziehung zwischen der Adsorbierbarkeit u. der Löslichkeit bzw. der Dissoziationskonstante zu verzeichnen ist. (Kolloid-Ztschr. 57. 308—11. Dez. 1931. Kalkutta, Chem. Abt. d. Univ.)

GURIAN.

L. K. Lepin, Über die Adsorption von Fettsäuren an gasfreier Kohle. (Vgl. C. 1931. II. 1836.) SCHILOW u. seine Mitarbeiter (C. 1930. II. 3007) fanden, daß die Oberfläche einer sich im Kontakt mit Luft befindenden Kohle mit einem je nach den Bedingungen (Luftdruck, Aktivierungstemp. usw.) wechselnden O-Oxyd bedeckt ist. Sie fanden drei Oxyde *A*, *B* u. *C*, von denen *A* schwach bas., *B* stark bas. u. *C* sauer ist. Demzufolge mußte die Adsorption von Säuren, Alkalien u. Salzen in erster Linie eine Austauschadsorption sein, deren Stärke mit der Dissoziation des betreffenden Elektrolyten zunimmt. — Zur Prüfung dieser Befunde wurden Adsorptionsmessungen mit HCl u. den organ. Fettsäuren (C_1 — C_6) an gasfreier Zuckerkohle ausgeführt. Es zeigt sich, daß der Unterschied zwischen der Adsorption an Kohle mit dem Oberflächenoxyd *A* von derjenigen mit dem Oberflächenoxyd *B* für HCl u. die ersten Glieder der Fettsäurereihe groß ist, dann abnimmt u. bereits bei der Adsorption von *n*. Valeriansäure verschwindet. — Außer der Dissoziation ist jedoch die Molekülorientierung an der Grenzfläche Kohle/Lsg. von maßgebender Bedeutung. Die Austauschadsorption findet nur in den Fällen statt, wo die COOH-Gruppe zur Kohle gerichtet ist. Für diejenigen Säuren, bei welchen die CH_3 -Gruppe zur Kohle gerichtet ist, findet nur molekulare Adsorption statt, die für Kohlen mit dem Oxyd *A* u. *B* gleich stark ist. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 388—92. 1931. Labor. f. anorgan. Chemie d. M. Ch. I.) GURIAN.

A. Lottermoser und Franz Tacheci, Studien über Quellung. II. Über die Einwirkung von Säuren auf Hautpulver. (I. vgl. C. 1932. I. 366.) Vff. versuchen festzustellen

ob Hauptpulver mit Säuren, ebenso wie Wolle, chem. Bindungen eingeht. Ein weißes nichtchromiertes Hauptpulver mit einem W.-Geh. von 12,7% u. einer Acidität von 2,0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Säure pro 6,5 g Trockensubstanz wurde mit HCl, H₂SO₄, HClO₄, β -Naphthalinsulfosäure, Ameisensäure u. Essigsäure behandelt. Bei den starken Säuren war das Gleichgewicht schon nach 15 Min. erreicht, so daß die Vers. auf 1 Stde. ausgedehnt wurden. Bei Ameisen- u. Essigsäure wurde die Vers.-Dauer auf 2 Stdn. verlängert. Es handelt sich hierbei um Gleichgewichte, da die maximale Säureaufnahme sich bei einer bestimmten Säurekonz. konstant erwies, unabhängig von dem Weg, den man zur Erreichung dieser Konz. einschlug. Die mit den einzelnen Säuren aufgenommenen Kurven zeigen, daß bei den starken Säuren von der Konz. $\frac{1}{20}$ -n. an die Säureaufnahme ein Maximum erreicht, welches bei weiterer Konz.-Erhöhung annähernd konstant bleibt. Das Maximum ist allerdings für die einzelnen Säuren nicht genau das gleiche (etwa 0,60—0,90 Milliäquivalent pro 1 g Hauptpulver). Die Kurven für Essigsäure u. Ameisensäure steigen zunächst sehr langsam an, u. zeigen dann verschiedenartigen Verlauf. Während die Ameisensäurekurve von 0,56 Milliäquivalent pro 1 g Hauptpulver ab der Abszissenachse annähernd parallel bleibt, steigt die Essigsäurekurve im gesamten untersuchten Bereich an. — Auf Grund der Ergebnisse wird angenommen, daß das Hauptpulver, ähnlich wie Wolle, Salze bildet, welche aber, infolge der Schwäche des bas. Teils (Kollagen) hydrolyt. gespalten sind, u. zwar um so stärker, je schwächer die reagierende Säure ist. — Zur Klärung der Unregelmäßigkeit der aufgenommenen Kurven wurden Quellungsvers. nach der Vol.-Methode ausgeführt. Die gewonnenen Kurven zeigen für starke u. schwache Säuren einen verschiedenen Verlauf, u. zwar erreichen die Kurven für starke Säuren ein scharf ausgeprägtes Maximum bei annähernd stets der gleichen Säuremenge. Auf den steilen Anstieg folgt ein flacher Abfall. Bei höherer Konz. tritt eine Schrumpfung des Hauptpulvers ein, es enthält also weniger Fl. in diesem Gebiet als in reinem W. Die schwachen Säuren ergeben ein zunächst rasches, dann ein langsames Ansteigen. Die stärkere Ameisensäure erreicht schließlich doch ein Maximum, während Essigsäure überhaupt zu keinem Maximum führt. Ein Vergleich der Säureaufnahme- u. Quellungskurven zeigt, daß die Verschiedenheit der maximalen Säureaufnahme durch die verschiedenen starke Quellung bedingt ist, denn den am höchsten liegenden Säuregleichgewichtskurven (β -Naphthalinsulfosäure > H₂SO₄ > HClO₄ > HCl) entsprechen die niedrigsten Quellungskurven (HCl > HClO₄ > H₂SO₄ > β -Naphthalinsulfosäure). Vff. nehmen daher eine Rk. zwischen Hauptpulver u. Säuren an. (Kolloid-Ztschr. 57. 56—63. Okt. 1931. Dresden, Kolloidchem. Labor. d. T. H.)

GURIAN.

Alfons Krause und **K. Kapitancyk**, *Über kolloide Luft*. Zur Herst. von Luftsolen wird zu 9 Voll. etwa 17-n. CO₂-freier Natronlauge 1 Vol. W. hinzugefügt, was zur Ausscheidung der im W. molekulardispers gel. Luft in Form von kleinen Bläschen führt. Die Sole sind bei 15° etwa 10 Min. stabil, während sie bei 1° erst nach 1 Stde. die ersten Anzeichen der Koagulation ergeben. Eine weitere Temp.-Erniedrigung ist unmöglich, da die Natronlauge fest wird. Die Anwendung von Schutzkoll. (Fettsäuren unter Seifenbildg.) erhöhte die Beständigkeit des Luftsols bei 1° auf 19 Stdn. Auch wirken sämtliche Faktoren, die die Zähigkeit des Dispersionsmittels erhöhen (Zusatz von Glycerin, Konz.-Erhöhung des NaOH), auf das Sol stabilisierend. Aus 18,35-n. kaust. Sodalsg., 2 cem W. u. Glycerin wurde bei 15° ein bis zu 50 Tage haltbares Sol erhalten. — Nach Verdünnung mit Glycerin zeigten die Glycero-Alkali-Luftsole ganz scharf das Tyndallphänomen. Ultramkr. wurde eine schwache BROWNSche Bewegung beobachtet. Kataphorese. Messungen konnten infolge der zu hohen Leitfähigkeit des Systems nicht durchgeführt werden, aber Vff. halten es für wahrscheinlich, daß die Sole negativ geladen sind. (Kolloid-Ztschr. 57. 50—56. Roczniki Chemji 11. 820—33. 1931. Posen, Inst. f. anorgan. Chemie d. Univ.)

GURIAN.

B. Anorganische Chemie.

Julius Meyer, *Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid*. Das Verf. von DANNEEL (C. 1927. I. 2524) zur Darst. von SO₂Cl₂ aus SO₂ u. Cl₂ mit akt. Kohle als Katalysator wird in folgender Weise abgeändert: Als Katalysatorgefäß wird ein Kugelkühler mit 6 Kugeln verwendet, die von oben her nacheinander mit loser Glaswolle zur Hälfte gefüllt werden u. eine Schicht akt. Kohle (A. K. T. IV. des Vereins für chem. u. metallurg. Produktion, Aussig) tragen, so daß die Kugeln nicht ganz gefüllt sind. Die Beschickung der obersten Kugel wird mit etwas SO₂Cl₂ an-

gefeuchtet. Der Kugelhühler, der von Leitungswasser durchflossen wird, steht auf einer Saugflasche von etwa 1 l, die durch ein CaCl_2 -Rohr vor Feuchtigkeit geschützt wird. Bei einer Geschwindigkeit von 3—4 Blasen/Sekunde in den H_2SO_4 -Waschflaschen wurden in der Stunde 150 g SO_2Cl_2 erhalten. (Ztschr. angew. Chem. 44. 41—42. 1931. Breslau, Univ., Chem. Inst. Anorgan. Abt.)

LORENZ.

H. Danneel und Jul. Meyer, *Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid*. Zusammenfassung der Erfahrungen der Vff. bei der Darst. von SO_2Cl_2 (vgl. DANNEEL, C. 1927. I. 2524; J. MEYER, vorst. Ref.). (Ztschr. angew. Chem. 44. 262. 1931. Münster u. Breslau.)

LORENZ.

Otto Ruff und Walter Menzel, *Das Brom-5-fluorid*. Vff. stellen BrF_5 dar durch Erhitzen eines Gemisches von BrF_3 -Dampf u. F auf 200° . Ein Gleichgewicht entsprechend $\text{BrF}_3 + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{BrF}_5$ stellt sich nicht ein. Die Darst. erfolgt in dem schon von RUFF u. KEIM (C. 1931. I. 1734) benutzten Platinapp., der auch die Gewinnung des zur Umsetzung erforderlichen BrF_3 gestattet, jedoch auf die Dauer dem warmen BrF_3 - F_2 - BrF_5 -Gemisch nicht standhält; wegen der starken Rk.-Fähigkeit des BrF_5 können als Heizbäder nur Luftbäder verwandt werden. Die abziehenden Gase werden in Quarzvorlagen verdichtet; in der ersten, die auf -60° gekühlt wird, bleiben BrF_5 als farblose bis schwach gelb gefärbte Fl. u. ein wenig festes BrF_3 , in der 2. auf -193° zu kühlenden, bleibt überschüssiges F zurück. — Vff. haben BrF_5 ferner direkt aus den Elementen durch Erhitzen in einem Kupferapp. dargestellt. Das Cu erweist sich widerstandsfähiger als das Pt; Ausbeute in beiden Fällen gleich. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Dest. in einer Quarzglasapparatur. Die Zus. BrF_5 ist durch Best. der Gasdichte u. durch Analyse sichergestellt. — Reines BrF_5 ist bei Zimmertemp. eine farblose Fl. Raucht stark an der Luft. Die mit der Luftfeuchtigkeit gebildeten Zers.-Prodd. lösen sich teilweise in der Fl. auf u. verursachen dadurch eine blaßgelbe bis rote Färbung. D. des fl. BrF_5 beim F. 2,763, des festen BrF_5 beim F. 3,09. Die Dampfdrucke werden durch die Gleichung $\log p = 8,0716 - 1627,7/T$ gut wiedergegeben. Für Kp. folgt $40,5^\circ$, für die molare Verdampfungswärme $L = 7443$ cal; für die TROUTONSche Konstante $L/T_s = 23,7$ ($T_s = \text{absol. Kp.}$). Krit. Temp. $T_K = \frac{3}{2} T_s = \text{rund } 197^\circ$. $F = -61,3^\circ$. — Beim Erhitzen auf 460° erfolgt keine Zers. BrF_5 ist durch große Rk.-Fähigkeit ausgezeichnet. Fl. BrF_5 reagiert mit den meisten Stoffen unter Lichterscheinung. Bei Zimmertemp. erfolgt Rk. mit gepulvertem B u. S, amorphem C, rotem P, As, Sb, Se, Tl, J, Li-Pulver, Ba, Zn, Hg, gepulvertem Fe u. Co, Mo, W, Ir-Pulver; Al-Pulver, Bi, Mn, Au, Ni- u. Rh-Pulver reagieren nach schwachem Erwärmen; Br reagiert bei 250° ; bei Annäherung einer Flamme verpufft BrF_5 mit Cl. — Na, Ca, Cu, Ag, Cd, Ti-Pulver, Cr, Pt-Folie reagieren bei dunkler Rotglut, Pb bei 300° . Mit Mg bleibt auch bei starkem Glühen die Rk. infolge Bldg. einer Schutzschicht von MgF_2 aus. Bei Zimmertemp. reagieren außer den genannten Elementen auch gepulvertes NaCl, KBr, KJ sowie NH_4Cl , NaNO_2 , KNO_3 , konz. H_2SO_4 , konz. HNO_3 , H_2S , festes NaOH , WO_3 , MoO_3 , CrO_3 , P_2O_5 , J_2O_5 , As_2O_5 , B_2O_3 , CaO , MgO u. Glaswolle. Gasförmiges u. fl. BrF_5 reagieren mit 10- bzw. 20% ig. NaOH äußerst heftig unter Bldg. von NaBrO_3 , NaF u. H_2O ; z. T. zers. sich NaBrO_3 in NaBr u. O. — SO_2 , H_2 , CH_4 , CO reagieren nach Zündung mit einer Flamme mehr oder weniger heftig. Bei Zimmertemp. wird trocknes Glas angegriffen, Quarzglas prakt. gar nicht. Bei mäßigem Erhitzen wird Glas geätzt; mit SiO_2 Rk. unter Feuererscheinung. Mit CH_3COOH , Ä., C_6H_6 , Kork, Picein, Watte, Papier, Gewebe, Fett, Gummi findet bei gewöhnlicher Temp. mehr oder weniger heftige Rk. statt. Gasförmiges BrF_5 reagiert mit H_2S unter Abscheiden von S, mit dampfförmigem C_6H_6 ruhig mit Flamme, während bei Einw. von fl. BrF_5 auf fl. C_6H_6 Explosion eintritt. Die nähere Unters. der Einw. von BrF_5 auf H_2O u. auf Br bei Zimmertemp. deutet auf die Existenz eines niedrigeren Bromfluorids als BrF_3 . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 49—61. 15/12. 1931. Breslau, Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

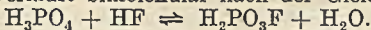
EISNER.

Á. v. Kiss und A. Urmány, *Über die Löslichkeit des Jodes in wässrigen Salzlösungen*. (Vgl. C. 1931. II. 2410.) Es werden die Löslichkeiten des Jods in reinem W., in wss. Lsgg. der Nitrate, Sulfate u. Chloride von K, Na, Li, Mg, Ca u. Ba, sowie in 0,025-n. wss. KJ-Lsgg. derselben Salze durch Schütteln der betreffenden Salzlsg. mit festem Jod bis zur Einstellung des Gleichgewichts in zugeschmolzenen Glasröhrchen im Thermostaten bei 25° u. nachheriger Titration des Jods mit Thio-sulfat bestimmt. In jodidfreien Lsgg. erniedrigen die Nitrate die Löslichkeit des Jods, während die Chloride sie zunächst erhöhen u. erst nach Erreichung eines Maximums bei weiterer Steigerung der Chloridkonz. herabsetzen. Die Kurven der Jodlöslichkeit in Abhängig-

keit von der Salzkonz. gehen mit steigender Salzkonz. stark auseinander, was auf die Spezifität der die Löslichkeit beeinflussenden Faktoren u. ihr Anwachsen mit der Konz. hindeutet. — Aus diesen Messungen, sowie aus früheren Messungen von MANCHOT, JAHRSTORFER, ZEPTE (C. 1925. I. 606) über die Löslichkeit des Acetylen u. des N_2O in wss. Salzlsgg. werden die Aussalzkoeff. h der Formel von SETSCHENOW: $s = s_0 \cdot e^{-h \cdot c}$ berechnet. Aus dem Verhältnis der h -Koeff. der verschiedenen gel. Subst. für dasselbe Salz bzw. derselben Subst. für verschiedene Salze lassen sich die h -Koeff. u. damit die Löslichkeit des Jods in der betreffenden Salzlsg. zurückrechnen. Die berechneten Löslichkeitswerte stimmen bei Sulfaten u. Nitraten gut mit den gefundenen überein. Die Regel von GRUBE, SCHMID (C. 1926. II. 2656): lineare Abhängigkeit der Logarithmen der Aktivitätskoeff. von der Salzkonz., gilt auch für die Löslichkeit von N_2O in Nitrat-, Sulfat- oder Halogenidlsgg. u. für die Löslichkeit des J_2 in Nitrat- oder Sulfatlsgg., da sich hier h nicht mit der Salzkonz. ändert, also keine chem. Rkk. zwischen Salzlsg. u. gel. Stoff vor sich gehen. — Aus der Löslichkeit in jodhaltigen Nitrat- u. Sulfatlsgg. wird die Gleichgewichtskonstante der J_3' -Bldg. unter Vernachlässigung der Jodhydrolyse für verd. Lsgg. berechnet, wobei für reines W. der Wert von JAKOWKIN (C. 1896. II. 228) $K = 0,00138$ bestätigt wurde. Aus der Beziehung $s_0 \cdot f_0 = s \cdot f$ werden die Aktivitätskoeff. f des Jods in den Salzlsgg. berechnet, wobei der Aktivitätskoeff. in reinem W. $f_0 = 1$ zu setzen ist. Hieraus u. aus der Gleichgewichtskonstante der J_3' -Bldg. $K = 0,00140$ wird der Quotient der Aktivitätskoeff. der J_3' - u. J' -Ionen berechnet, der mit wachsender Salzkonz. rapide zunimmt. — Aus der Relation der h -Koeff. werden die h -Koeff. des Jods für Chlorid- u. Bromidlsgg. u. aus diesen u. aus den gemessenen Löslichkeiten des Jods in Chloridlsgg. bzw. den von BELL, BUCKLEY (C. 1912. I. 1086) gemessenen Löslichkeiten des Jods in Bromidlsgg. die Gleichgewichtskonstanten der J_2Cl' - bzw. J_2Br' -Bldg. berechnet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 172—90. 15/12. 1931. Szeged [Ungarn], 2. Chem. Inst. Univ.) ROMAN.

E. Moles, *Das Atomgewicht des Fluors*. Alle Bestst. seit 1903 werden neu berechnet u. krit. gesichtet. Während die krit. Neuberechnung fast genau 19,000 ergibt, glauben PATTERSON, WHITLAW-GRAY u. CAWOOD (C. 1932. I. 367) schließen zu müssen, daß das At.-Gew. über 19,00 liegt. Vf. bezweifelt, daß ihre Methode (Mikrowaage) ganz exakt ist, u. glaubt, daß ihr Gas 2% Methan enthielt. Aus den besten analyt., physikochem. Daten u. ASTONS letzten Angaben folgt $F = 19,000$. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 605—15. Nov. 1931. Madrid, Unst. Naz. d. Fis. y Quim.) W. A. ROTH.

Willy Lange und Georg Stein, *Über die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure*. (Vgl. C. 1929. I. 2626.) Vf. untersuchen das Gleichgewicht der Rk.: $H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O$ u. berechnen K aus der Gleichgewichtskonz. nach der Gleichung: $[H_2PO_3F] \cdot [H_2O] / [H_3PO_4] \cdot [HF]$. Beim Versetzen eines Gemisches von 100%ig. H_3PO_4 u. 41%ig. H_2F_2 mit steigenden W.-Mengen gehorcht anfangs die H_2PO_3F -Bldg. dem Massenwirkungsgesetz nicht. Es wird zu wenig H_2PO_3F gebildet. K bleibt erst dann konstant, wenn die anfängliche Konz. der H_3PO_4 weniger als 60% beträgt. Geht man von 100%ig. H_3PO_4 aus u. versetzt diese mit steigenden Mengen 41%ig. H_2F_2 , so tritt anfänglich eine erhöhte Umwandlung in H_2PO_3F ein, — bei einem Geh. von ca. 60% H_3PO_4 sind 38,3% der angewandten H_3PO_4 in H_2PO_3F umgewandelt. — K bleibt konstant, wenn die anfängliche Konz. der H_3PO_4 ca. 30% u. weniger beträgt. Da Vf. einen ausgesprochenen Wendepunkt bei der Rk. zwischen H_3PO_4 u. H_2F_2 beobachten, nehmen sie an, daß zwei Formen der H_3PO_4 existieren. Die eine Form ist in der konz. H_3PO_4 vorhanden, sie reagiert in bisher unbekannter Gesetzmäßigkeit mit der H_2F_2 , die andere ist in der verd. H_3PO_4 vorhanden u. reagiert nach dem Massenwirkungsgesetz. Im Gegensatz zu früheren Befunden (C. 1929. I. 2626) wird festgestellt, daß Salze der H_3PO_4 unter Bldg. von PO_3F'' -Ionen reagieren. Es werden bei Anwendung wachsender Mengen H_2F_2 schließlich 30% der PO_4 -Ionen in PO_3F'' -Ionen umgewandelt. Die Rk. zwischen Fluorid u. Phosphat verläuft nur im sauren Medium. Beim Auflösen von $Na_4P_2O_7$ in H_2F_2 entstehen PO_3F'' -Ionen. Die Bldg. von H_2PO_3F verläuft bimolekular nach der Gleichung



In den Rk.-Gemischen liegen die verschiedensten Molekül- u. Ionenarten vor, die aufgestellte Gleichung ist daher nur schemat. anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2772—83. 9/12. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) L. WOLF.

E. Gruner, *Die Darstellung von Ultramarin und ultramarinähnlichen Körpern aus wasserhaltigen Alkali-Aluminiumsilicaten durch Einwirkung von Sulfidlösungen*. Die

synthet. wasserhaltigen Alkali-Al-Silicate nehmen mit Alkalisulfidlgg. blaue Färbungen an, welche jedoch beim Trocknen u. beim Auswaschen unter Entfärbung u. unter Bldg. von H_2S u. elementarem S zers. werden. Die Aufnahmefähigkeit der Permutite an S bei 21° schwankt zwischen 2,5 bis 5 Atome S auf 3 Mole Permutit u. ist selbst bei an sich gleichen Permutiten verschieden. Die Permutite vermögen hartnäckig Luft zurückzuhalten u. erst bei mehrmaligem Evakuieren werden sie luftfrei. Beim Behandeln dieser luftfreien Permutite mit polysulfidfreiem Na_2S tritt keine Blaufärbung auf. Für die Färbung ist danach der Luft-Sauerstoff verantwortlich, welcher Na_2S zu Na_2S_x oxydiert. Die Schwefelaufnahme der luftfreien Permutite beträgt immer 2 S auf 3 Mole Permutit. In dem Permutitmol. tritt ein Ersatz von OH-Gruppen durch SH-Gruppen auf. $2 NaOH \cdot 2 Na_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 6 H_2O$ ergibt $2 NaSH \cdot 2 Na_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 6 H_2O$ bzw. bei Polysulfiden $Na_2S_2 \cdot 2 Na_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 6 H_2O$. Der Polysulfid-S wird aber an alkal. Oberflächen leicht abgespalten, welcher Eig. die Fähigkeit des Na_2S , den S zu Polysulfid zu lösen, entgegenarbeitet. Es tritt ein Gleichgewicht bzw. ein dauernder Platzwechsel des S ein, welcher die Blaufärbung hervorruft. Bei Zimmer-temp. oder im Bombenrohr bis 150° hergestellt, zeigen die Blaufarben keine Röntgeninterferenzen. Bei 250° hergestellt, besitzen sie die Interferenzen der pyrogenen Ultramarine, außerdem werden sie mit steigender Herstellungstemp. gegen W. beständig u. verhalten sich negativ zur Jod-Azid-Rk. — es sind echte Ultramarine. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 73—74. 1931. Dresden.) ENSZLIN.

T. Kirigakubo, Über die Reaktion des Formaldehyds auf Kaliumferrocyanid in wässriger Lösung. IV. (III. vgl. C. 1931. I. 1438.) Vf. untersucht die Beeinflussung der bei Einw. von HCHO auf $K_4Fe(CN)_6$ bei 100° auftretenden H_2 -Entw. Verdünnung mit W. bewirkt eine Verminderung der Dehydrierung, ebenso KCN-Zusatz; $H_4Fe(CN)_6$ u. KOH fördern die Rk. in gewissen Grenzen. Wahrscheinlich rührt die bei der Rk. auftretende Alkalität von einer Dissoziation von CH_2OHOK oder CH_2OKCN unter KOH-Bldg. her; die Bldg. des gelblichen Nd. geht der Alkalität parallel. Der Rk.-Mechanismus läßt sich erklären durch die Annahme teilweiser Zers. der entstehenden Verb. $K_2Fe_2(CN)_6$ unter intermediärer Bldg. von $Fe(OH)_2$, das sodann mit HCHO unter H_2 -Entw. reagiert. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 479 B—81 B. Dez. 1931. Tohoku, Univ., Ing.-Fak., Abt. f. techn. Chemic.) R. K. MÜLLER.

J. V. Dubský und M. Nevřalová, Die Verunreinigung von Zinknitratpräparaten mit basischen Salzen. Handelspräparate von $Zn(NO_3)_2$ enthalten mehr oder weniger bas. Nitrate. In einem Präparat von Zincum nitricum purum fusum in bacillis (RIEDEL-HAEN) wurden 21% bas. Zn-Nitrate isoliert. Diese bas. Salze: $Zn(NO_3)_2 \cdot 3 Zn(OH)_2$ u. $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 Zn(OH)_2 \cdot 2 H_2O$ gehen durch Waschen über in $Zn(NO_3)_2 \cdot 5 Zn(OH)_2 \cdot H_2O$. (Chemické Listy 25. 373—75. 1931. Brünn, Masaryk-Univ.) MAUTNER.

J. V. Dubský und A. Langer, Komplexverbindungen des Kobalts mit Diphenyläthylendiamin. Die Ergebnisse von E. N. GAPON (C. 1930. I. 3660) wurden nachgeprüft; nach dort gegebenen Vorschriften konnten die beschriebenen Komplexsalze nicht hergestellt werden, vielmehr stellen diese Gemische von Diphenyläthylendiaminchlorhydrat mit Kobaltochlorid oder dem Doppelsalz dieser Komponenten dar. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1931. Nr. 145. 3—7. Brünn, Masaryk-Univ.) MAUTNER.

[russ.] Boris Alexejewitsch Pawlow u. W. K. Ssementschenko, Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 4. Aufl. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (320 S.) Rbl. 2.75.

Wache, Contribution à l'étude de la dissolution de l'aluminium et de ses alliages dans les acides. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1932. Br. 15 fr.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Tröger, Zur „Typenvermischung“ bei Lamprophyren. Aus dem neuen Differentiationswürfel (vgl. C. 1931. I. 2599) erkennt man, daß die pazif. u. atlant. Sippen nach ihrem bas. Ende zu immer ähnlicher werden. Die Lausitzer Lamprophyre haben Si-Werte wesentlich unter 100. Es müssen also Titanaugite u. Titanalkalihornblenden auftreten. Da die pazif. Differentiationstendenz nur weiter verfolgt wird, kann von einer Typenvermischung nicht gesprochen werden. Die gebildeten Lamprophyre sollten Camptospessartite benannt werden. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 139—40. 1931. Dresden.) ENSZLIN.

C. H. Edelman, *Diagenetische Umwandlungserscheinungen an detritischen Pyroxenen und Amphibolen.* (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 67—68. 1931. Amsterdam.) ENSZLIN.

W. Kunitz, *Assoziationsgesetz in den magmatischen Gesteinen.* Neben der Krystallisationsdifferentiation in Magmen beansprucht die therm. Differentiation einen breiteren Raum. Letztere bewirkt eine Aufspaltung der komplexen Polysilicate unter Bldg. einfacherer Silicate u. Quarz. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 83—85. 1931. Halle.) ENSZLIN.

H. Wieseneder, *Studien über die Metamorphose im Altkrystallin des Alpen-Ostrandes.* I. Teil. [Umgebung von Aspang-Kirchschlag.] Der Granit von Aspang ist in eine Serie krystalliner Schiefer eingedrungen. Die als Eklogit bezeichneten Gesteine erwiesen sich als metasomat. veränderte Amphibolite. Die sogen. Diabase sind diorit-ähnliche Differentiationsprodd. des Granits. Neu aufgefunden wurden Enstatit- u. Anthophyllit-Olivin Felse, welche metasomat. veränderte Rk.-Prodd. von Amphiboliten mit Dolomitmarmoren darstellen. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. 42. 136—81. 1931.) ENSZLIN.

I. Parga-Pondal, *Gesteinschemische Untersuchung des Quarzdiorits von Estaca de Vares (Galizien).* Der untersuchte Quarzdiorit besteht aus Plagioklas (Andesin), Biotit, Quarz, Hornblende, Orthoklas, Chlorit, Apatit, Zirkon u. Ilmenit. In der Klassifizierung nach NIGGLI steht das Gestein zwischen opdalit. Magma einerseits u. grandiorit. Magma andererseits. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 552—55. 15/10. 1931. Zürich, Techn. Hochsch., Min.-Petrogr. Inst.) R. K. MÜLLER.

S. K. Chatterjee, *Über einige Kyanit und Sillimanit führende Gesteine im Bhandara-distrikt, C. P.* (Records geol. Survey India 65. 285—305. 1931.) ENSZLIN.

C. S. Piggot und **H. E. Merwin**, *Radium in Gesteinen.* IV. *Sitz und Vergesellschaftung des Radiums in Eruptivgesteinen.* (III. vgl. C. 1931. II. 1549.) Zwei an Radium besonders reiche Granite wurden in ihre Mineralkomponenten zerlegt u. letztere auf ihren Radiumgeh. untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Radiumgeh. in der Hauptsache mit dem Glimmer geht. H. W. entfernt aus den meisten Proben einen Teil der Emanation, welche mit dem vorhandenen Ra im Gleichgewicht steht. Ra wird nicht herausgelöst u. wahrscheinlich auch nicht das vorhandene Uran. Die Radioaktivität der ausgelaugten Proben kehrt nach 30 Tagen vollkommen wieder. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 23. 49—56. Jan. 1932. Washington, CARNEGIE Inst. Geophysical Lab.) ENSZLIN.

Carl W. Correns, *Die Diamantlagerstätten des Hochlandes von Diamantina, Minas geraes, Brasilien.* Besprechung des Fundergebnisses zweier Reisen vom mineralog. Standpunkt. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 55—56. 1931. Rostock.) ENSZLIN.

Hans Hüttenhain, *Die Elemente Gold und Wismut als Gangkomponenten der Siegerländer Spateisensteingänge.* Das Gold in den Siegerländer Spateisensteingängen gehört z. T. dem ältesten hydrothermalen Bildungszyklus der Gangminerale, gebunden an den Pyrit an, z. T. in Verb. mit den Wismuteren einer späteren hochhydrothermalen Phase. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 79. 1931. Clausthal.) ENSZ.

P. Ramdohr, *Die Goldlagerstätten des Eisenbergs bei Corbach in Waldeck.* Das Gold tritt fast horizontbeständig in Kieselkalkbänken auf, zugeführt durch Lsgg., welche in den Schichtklüften aufstiegen. Vererzt sind die Schichtklüfte selbst, die Querklüfte im Kieselkalk u. endlich letzterer selbst infolge seiner Zerklüftung. Die Vererzung fand nach der Hauptphase der varist. Faltung, aber vor dem unteren Zechstein statt. Neben dem Gold tritt Kalkspat, Clausthalit, Kupferkies, Bornit, Kupferglanz, Zinkblende u. einige seltenere Sulfide, Nadeleisenerz, Roteisen u. selten Magnetit auf. Bldg. bei etwa 200°. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 16. 86—87. 1931.) ENSZ.

G. H. Bürg, *Die Bildungsbedingungen des in Pyriten nicht sichtbar enthaltenen Goldes.* An einem Gang mit nicht sichtbarem Gold (vgl. C. 1930. II. 1125) wird gezeigt, welcher Art die Natur der Lösungsgenossen des Goldes bei der Bindung der Lagerstätte war, u. welche Schlüsse nachträglich auf den Vorgang der Mineralisation des Ganges gezogen werden können. Es wird dabei besonders auf die große Rolle, den der gelige Charakter der Kieselsäure bei der Ausfällung des Goldes spielt, hingewiesen. (Metall u. Erz 28. 565—68. 2/12. 1931.) COHN.

H. Schneiderhöhn und **H. Moritz**, *Spektrographische Untersuchungen über die Verteilung der Platinmetalle in den Mineralien der südafrikanischen Platinlagerstätten.* Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich in Form eines kurzen Referates schwer wieder-

geben; es muß daher auf das Original verwiesen werden. Die Resultate der Analysen sind in Tabellen mitgeteilt, u. die Unters.-Methodik ist eingehend geschildert. (Festschr. fünfzigjähr. Bestehen Platinschmelze G. SIEBERT, Hanau 1931. 257—87. Freiburg i. Br., Mineralog. Inst. d. Univ. Sep.) SKALIKS.

Ernst Jänecke, *Über ozeanische Salze und ihre Lösungen*. Zusammenfassender Vortrag über die Darst. der Unters.-Ergebnisse an Lsgg. von zwei, drei u. mehr Salzen mit zahlreichen Beispielen aus der Unters. der Chloride u. Sulfate von Na, K u. Mg, auch unter Einbeziehung der Ca-Salze u. der Borate. (Kali 26. 15—20. 15/1. 1932.) R. K. MÜLLER.

Jorge Muñoz Cristi, *Bericht über die Calciumcarbonat-Lagerstätte „La Orilla de la Lajuela“ bei Santa Cruz, Provinz Colchagua*. Das Vork. mit einem CaO-Geh. von 41,94% soll zur CaO-Gewinnung ausgebeutet werden. Vf. gibt hierfür eine ausführliche Kalkulation. (Bolet. minero Soc. Nacional Minería 43. 647—52. 2 Tafeln. 1931.) R. K. MÜ.

L. J. Laporte, *Die Diatomeenerden*. Überblick über Entstehung, geograph. Verteilung u. französ. Vorkk. der Diatomeenerden. (Science mod. 8. 613—19. Dez. 1931. Paris u. Montreal.) R. K. MÜLLER.

[russ.] **B. S. Mitropolski u. M. K. Parenago**, Polymetallische Lagerstätten des Altaj u. Ssalair. Nowossibirsk: Sapssibodt-nje 1931. (462 S.) Rbl. 12.—.

[russ.] **Michail Antonowitsch Ussow**, Kurzes Lehrbuch über Erzlagerstätten. Tomsk: Isdatkom Wtusow 1931. (160 S.) Rbl. 2.80.

D. Organische Chemie.

Alex. Mc Kenzie, *Über asymmetrische Synthese und ihre Entwicklung*. Zusammenfassender Vortrag, der außer der Frage der enzymat. asymm. Synthese, der asymm. Induktion u. der photochem. Zerlegung rac. Substanzen in opt. Antipoden — wclch letztere nicht als „einseitige“ asymm. Synthese aufzufassen ist — vor allem die Arbeiten des Vf. referiert. Die Tatsache, daß alkoh. Kali eine alkoh. Lsg. gleicher Teile (—)-Menthyl-(—)- u. -(+)-phenylchloracetat in ein Gemisch ungleicher Teile beider Ester verwandelt u. daß der genannte Ester zur Mutarotation befähigt ist, hat zu der Folgerung geführt, daß die C=O-Gruppe einen Teil eines (neben der Menthylgruppe) zweiten asymm. Systems bildet, das nur in Verb. mit der Menthylgruppe u. nur in Lösung als solches stabil ist. Der genannte Ester kann dann in distereomeren Formen existieren. Bzgl. der Asymmetrie zieht Vf. die S=O-Gruppe zum Vergleich heran. An sich ist auch die Annahme genügend, daß die C=O-Gruppe durch Alkoholaddition (Halb-acetalbildung) ein asymm. C-Atom erhält. — Aus Benzoylameisensäure-(—)-menthylester entsteht mit CH_3MgJ (—), aus Brenztraubensäure -(—)-menthylester mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (+)-Atrolactinsäure. Danach wurde erwartet, daß die beiden Ester in den Lösungsmm., in denen sie Mutarotation zeigen — das ist nicht in allen, z. B. nicht in Ä. der Fall — verschiedenes Verh. zeigen würden. Das hat sich bestätigt: Der Benzoylameisensäureester wurde stärker, der Brenztraubensäureester schwächer linksdrehend. Ebenso erwies sich in 25 von 29 Fällen die Regel als gültig, daß diejenigen (—)-Menthylester, die bei der Mutarotation stärker (schwächer) linksdrehend werden, mit GRIGNARD-schem Reagens (1 Mol.) linksdrehende (rechtsdrehende) Glykolsäuren liefern. (Angew. Chem. 45. 59—65. 16/1. 1932. Dundee, Univ. College.) BERGMANN.

W. A. Riddell u. C. R. Noller, *Gemischte Katalysatoren bei der Friedel-Crafts-Reaktion. Die Ausbeuten typischer Reaktionen bei Verwendung von Ferrichlorid-Aluminiumchloridgemischen als Katalysatoren*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. 1931. I. 249) wurde der Einfluß von AlCl_3 - FeCl_3 -Gemischen — ein Unterschied zwischen mechan. Gemischen u. gepulverten Schmelzen wurde nicht gefunden — auf einige typ. Rkk. nach FRIEDEL-CRAFTS untersucht. Vff. fanden, daß die Ausbeuten bei Verwendung von reinem AlCl_3 direkt proportional der Menge des letzteren bis zum Optimum von 1 Mol AlCl_3 pro Mol Säurechlorid, bzw. 2 Mol pro Mol Säureanhydrid ansteigen. Die Ausbeuten sinken schnell bei Überschreitung der Optimalmengen. Sowohl die Darst. von *Diphenyldichlormethan* aus Bzl. u. einem Überschuß von CCl_4 , als auch die Darst. von *Triphenylchlormethan* aus CCl_4 u. einem Überschuß von Bzl. erfordern 1 Mol AlCl_3 . Die größte Ausbeute an *Benzophenon* aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. Bzl. wurde auch bei Verwendung von 1 Mol FeCl_3 erzielt. Bei den unter vergleichbaren Bedingungen in Bzl.-Lsg. angestellten Verss. wurden daher 1,1 Mol Katalysatorgemisch pro Mol Säurechlorid bzw. 2,2 Mol pro Mol Säureanhydrid angewandt. —

Aus den beigegebenen Kurven ergibt sich, daß man 2 verschiedene Rk.-Typen unterscheiden kann: solche, in denen die Ausbeute proportional zur wachsenden FeCl_3 -Menge fällt (I) u. solche, in denen zuerst ein Minimum, dann ein Maximum u. schließlich wieder ein Minimum zu beobachten ist (II). Zu I zählen die Rkk. aller *Carbonsäurechloride* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$, CH_3COCl) mit Bzl. u. die von Bzl. mit einem Überschuß von CCl_4 . Im letzteren Falle ist FeCl_3 — wenigstens beim Kp. des Bzl. — ganz unwirksam. Zu II gehören die Rkk. aller *Säureanhydride*, des p-Toluolsulfochlorids u. von CCl_4 mit einem Überschuß von Bzl. Das Maximum bei II erscheint meistens bei 50 Mol-% FeCl_3 u. fällt mit der Ausbeute bei Verwendung von reinem AlCl_3 zusammen. Nur bei CCl_4 + Überschuß Bzl. liegt das Maximum bei 35 Mol-% FeCl_3 . Das Maximum ist lediglich beim Acetanhydrid nicht scharf ausgeprägt (50 bis 70%). Das erste Minimum liegt bei 25 Mol-% FeCl_3 u. ist etwas höher als die Ausbeute mit reinem FeCl_3 . Eine Erklärung auf Grund der Bldg. von Molekülverb. zwischen FeCl_3 u. AlCl_3 kann nicht gegeben werden. In Verss. mit CS_2 als Lösungsm. u. anderen KW-stoffen (Anisol, Brombenzol) wurden keine Minimum-Maximumkurven gefunden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 290—94. Jan. 1932. California, Stanford Univ.) BERSIN.

D. Bardan, *Untersuchungen über die Äthyläther der α -Glykole*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 210.) Die in der I. Mitt. beschriebenen α -Glykoläthyläther lassen sich recht glatt zu den ungesätt. Äthyläthern $R_2C:C(OC_2H_5) \cdot R'$ dehydratisieren. Man löst sie in etwa der gleichen Menge Pyridin, gibt 1,1 Mol. P_2O_5 zu, erhitzt 3 Stdn. in einem Bad von 140° , dekantiert, dest. das Pyridin im Vakuum ab u. rektifiziert. Ausbeuten 90% u. mehr. — α, α -Äthoxymethyläthyläthyläther, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus Diphenyl-äthoxyäthyl-carbinol. Kp._{0,5} 141—147°. — α, α -Äthoxyäthyläthyläthyläther oder 3-Äthoxy-4-propylhepten-(3), $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$. Aus Dipropyl-äthoxypropyl-carbinol. Kp.₁₇ 108—109°, angenehm riechend. — α, α -Äthoxyäthyläthyläthyläther oder 3-Äthoxy-4-butylöcten-(3), $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. Aus Dibutyl-äthoxypropyl-carbinol. Kp.₁₀ 124—127°. — α, α -Äthoxyphenyläthyläthyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$. Aus Diäthyl-äthoxybenzyl-carbinol. Kp.₁₅ 134—135°. — α, α -Äthoxyphenyläthyläthyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$. Aus Dibutyl-äthoxybenzyl-carbinol. Kp._{14,5} 165—167°. — Diese ungesätt. Äther nehmen in CS_2 leicht 2 Br auf, jedoch unter HBr-Entw. Die Lsgg. hinterlassen sirupöse, unbeständige, an der Luft HBr entwickelnde Prodd., welche nicht unzers. destillierbar sind, mit sd. Baryt nicht die entsprechenden Glykole liefern u. mit Dimethylanilin nicht reagieren. — Die ungesätt. Äther liefern mit der berechneten Menge Benzopersäure in Chlf. (W.-Bad) die Äthylenoxyde $R_2C-C(OC_2H_5) \cdot R'$, welche durch sd. 10%ig. H_2SO_4 zu den Ketonalkoholen $R_2C(OH) \cdot CO \cdot R'$

$R_2C(OH) \cdot CO \cdot R'$ hydrolysiert werden. Letztere werden durch 5%ig. KMnO_4 zu den Ketonen R_2CO oder in den Säuren $R' \cdot CO_2H$ oxydiert. Beispiel: α, α -Äthoxyäthyläthyläthyläthyläthylätheroxyd oder 3-Äthoxy-4-propyl-3,4-oxidoheptan, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Kp.₁₀ 120—124°. Ketonalkohol (C_3H_7)₂ $C(OH) \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp.₂₄ 102—104°. Oxydiationsprod.: Dipropylketon u. Propionsäure. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1551—55. Nov. 1931.) LINDENBAUM.

Bruno Zaar, *Über die Limpricht-Piriasche Reaktion zur Gewinnung von Aldehyden*. Die Darst. von Aldehyden aus Ba- oder Ca-Salzen von Fettsäuren u. Ba- oder Ca-Formiat nach LIMPRICHT u. PIRIA, die von KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19 [1886]. 2221 u. früher) ausgearbeitet worden ist, ist ein sehr komplizierter Vorgang. Vf. teilt einige bei der Unters. der Rk. zwischen Ba-Formiat u. Ba-Laurinat gemachte Beobachtungen mit. Die Rk. ist ihrem Wesen nach eine Red.; als Red.-Mittel ist die Ameisensäure anzusehen. Der durch Zerfall des Ba-Formiats nach $(\text{H} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ba} \rightarrow \text{H} \cdot \text{CHO} + \text{BaCO}_3$ gebildete Formaldehyd reduziert einen Teil des entstandenen Dodecylaldehyds zum Dodecylalkohol weiter (auf 3 Teile Aldehyd entstehen ca. 2 Teile Alkohol) u. wird selbst teilweise zu Methanol reduziert. Wegen der niedrigen Siedetemp. lassen sich Formaldehyd u. Methanol nicht als solche festhalten. Dagegen enthält das Destillat *Methylaurinat* (nicht isoliert), so daß die Bldg. von Methanol indirekt bestätigt ist, neben Ameisensäuredodecylester u. Laurinsäuredodecylester. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß auch Methylformiat entsteht. Ferner entstehen erhebliche Mengen *Laurinon* (nach anderen Ketonen wurde nicht gesucht); es geht daraus zur Genüge hervor, wie kompliziert die Rk. verläuft. — *Dodecylalkohol*, Erstarrungspunkt $21,6^\circ$. Kp.₂ 114°, Kp._{3,5} 120—121°, D^{25} 0,8312, $n_D^{25} = 1,44$ 149. — *Ameisensäuredodecylester* konnte aus dem Rk.-Prod. nicht isoliert werden. Darst. aus 100%ig. Ameisensäure, Dodecylalkohol u. HCl. Kp._{4,5} 120°, D^{15} 0,8720, $n_D^{20} = 1,43$ 336. — *Laurinsäuredodecylester*, aus Dodecylalkohol, Laurinsäure u. HCl. Plättchen aus A., F. 27° . Kp._{4,5} 226°. — Bei der Darst. des Aldehydrohls wurde als zwischen Aldehyd u. Alkohol

liegende Fraktion eine aus den Komponenten darstellbare *Verb. aus Dodecylaldehyd u. Dodecylalkohol* erhalten, Krystalle aus A., F. 44,5—45,5°; zerfällt bei wiederholter Dest. in die Komponenten. Der Geruch weicht von dem der Komponenten ab. — *Verb. aus Dodecylaldehyd u. Decylalkohol*, wahrscheinlich $C_{12}H_{24}O + C_{10}H_{22}O$, aus gleichen Mengen der Komponenten. Fettig süß riechende Krystalle aus A. F. 35,5—36°. Zerfällt bei der Dest. (Journ. prakt. Chem. 132. 163—68. Nov. 1931.) OSTERTAG.

Bruno Zaar, *Über Dodecylaldehyd*. KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13 [1880]. 1413) beschreibt den aus Ba-Laurinat u. Ba-Formiat (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Dodecylaldehyd mit F. 44,5°; Vf. erhielt ihn bei den nach derselben Methode ausgeführten Verss. als Fl. u. erhielt nur Spuren eines bei 44,5° schm. Aldehyds. Der fl. Aldehyd erstarrt bei 11,1° (11,0—11,7° bei anderen Präparaten) u. hat $Kp_{2,5}$ 98—99°, Kp_4 103 bis 104°, D_{15} 0,8352, $n_D^{20} = 1,43$ 497. Bleibt in braunen Flaschen in der Kälte fl., scheidet häufig nach langem Stehen Krystalle vom F. 44,5° aus, die mit KRAFFTSchem Laurinaldehyd ident. sind, u. bei der Dest. wieder in den fl. Aldehyd übergehen: Erstarrungspunkt 11,2°, $Kp_{3,5}$ 103—104,5°, D_{15} 0,8369, $n_D^{20} = 1,43$ 607. Beide Aldehyde sind monomolekular u. geben dasselbe *Oxim* (Nadeln aus Methanol, F. 77,5—78°) u. dasselbe *Semicarbazon* (Säuren, F. 105,5—106,5°). Verss., die fl. Form in die feste überzuführen, gelangen nicht. Der fl. Aldehyd geht bei Einw. von SO_2 in das *Dimere* ($C_{12}H_{24}O$)₂, Nadeln aus A., F. 57,5°, über. — Die hiernach existierenden beiden Formen des Dodecylaldehyds sind entweder dimorph u. besitzen beide Aldehydecharakter, oder die eine ist ein Tautomer, das sich leicht in die Aldehydform umwandelt. Die zweite Möglichkeit wird eingehend diskutiert. Im Fall einer experimentellen Bestätigung hätte man alle Aldehyde mit den Gruppen —CHR·CHO oder —CH₂·CHO als Gleichgewichte aus Aldo- u. Enolform anzusehen. Man könnte dann die Ausnahmestellung des Formaldehyds u. der arom. Aldehyde, die Polymerisation der Aldehyde durch Säuren u. die Verharzung durch Alkalien ungezwungen erklären. (Journ. prakt. Chem. 132. 169—74. Nov. 1931.) OSTERTAG.

Fred W. Upson und Quentin R. Bartz, *Acetylderivate von Lactonen einbasischer Zuckersäuren*. γ -d-Gluconsäurelacton gibt bei der Acetylierung mit Acetanhydrid u. $ZnCl_2$ 2,3,5,6-Tetraacetyl- γ -d-Gluconsäurelacton, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +60,29^\circ \rightarrow +58,17^\circ$ (80%ig. Aceton; $c = 4,0$). — δ -d-Gluconsäurelacton gibt 2,3,4,6-Tetraacetyl-d-gluconsäurehydrat vom F. 114—17° u. $[\alpha]_D^{20} = -1,21^\circ$ u. geht bei längerem Erhitzen auf 100° im Vakuum in das 2,3,4,6-Tetraacetyl-d-d-gluconsäurelacton über, glasige M. $[\alpha]_D^{20} = +64,35^\circ \rightarrow 0^\circ$ (Aceton + W.; Endwert nach 48 Stdn.). Beim Eindampfen der Lsg. kristallisiert das Säurehydrat. — Tetraacetyl- α -d-glucoheptonsäure- γ -lacton, F. 128°, $[\alpha]_D^{20} = -23,83^\circ \rightarrow -21,58^\circ$ (Endwert nach 4 Tagen). — Tetraacetyl- γ -d-mannonsäurelacton, F. 119°, $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ \rightarrow +51,2^\circ$ (Endwert nach 3 Tagen). — Tetraacetyl- γ -l-mannonsäurelacton, F. 119°, $[\alpha]_D^{20} = -52,2^\circ \rightarrow -51,2^\circ$. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4226—27. Nov. 1931. Lincoln, Univ.) OHLE.

Ben H. Nicolet, *Der Mechanismus der Saccharinsäurebildung*. α -Oxy- β -methoxy- β -phenylpropiofenon, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, liefert mit sd. Alkalien unter Abspaltung von Methanol in guter Ausbeute α, β -Diphenylmilchsäure als Prod. einer Benzilsäureumlagerung des hypothet. Diketons $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die Auffassung von NEF über den Mechanismus der Saccharinsäureumlagerung der Zucker erscheint daher revisionsbedürftig. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4458. Dez. 1931. Beltsville, U. S. Dept. of Agricult.) OHLE.

Harry T. Neher und W. Lee Lewis, *Die Reaktionsfähigkeit methylierter Zucker*. V. Die Wirkung verdünnter Alkalien auf Trimethyl-l-arabinose. (IV. vgl. LEWIS, C. 1931. II. 2986.) Trimethyl-l-arabinose (= l-Arabopyranose-2,3,4-trimethyläther) (I) wurde in molarer Konz. mit bei 35° gesätt. Kalkwasser behandelt. Die nach der Theorie von NEF zu erwartende epimere Trimethyllyxose (II) konnte dabei nicht isoliert werden, sondern lediglich ca. 60% von I teils als solches, teils als die entsprechende Trimethyl-l-arabonsäure. Im Gegensatz zu dem Verh. der freien l-Arabinose unter den gleichen Bedingungen bildet I eine ziemlich stabile Enolmodifikation, was aus einer beträchtlichen Zunahme des Jodtiters der Lsg. erschlossen wird. Der scheinbare Aldehydgeh. steigt von 100 auf ca. 155%. Das durch Rückumlagerung des Enols mit HCl gebildete H oder das Enol selbst geht schon in schwach saurer Lsg. zu ca. 17% in Furfurol über. I gibt mit n-HCl bei 35° kein Furfurol. Die Zerstörung des Furfurols durch n-HCl bei 35° beträgt in 5 Stdn. ca. 23% u. wird durch Ggw. von I erheblich vermindert. Zwischen der Zunahme des Red.-Vermögens gegen Hypojodit u. der Furfurolausbeute besteht eine sehr enge Beziehung. — Trimethyl- α -methylarabosid, aus PAe. lange

Nadeln vom F. 46—46,5°, $[\alpha]_D^{20} = +46,1^\circ$ (W; $c = 9,9266$). — *Trimethyl-l-arabinose* (I), $C_8H_{14}O_5$, aus absol. Ä. durch langsames Verdunsten große Krystalle vom F. 81—82°, $[\alpha]_D^{25} = +133,4^\circ \rightarrow +158^\circ$ (W; $c = 5,005$; Endwert nach 3 Tagen), $[\alpha]_D^{20} = +16,4^\circ$ (Chlf.; $c = 4,996$). Demnach liegt die α -Form von I vor. Bei der Hydrolyse ihres Methylglykosids mit 5%ig. H_2SO_4 bei 80° wird nicht nur die glykosid. Hydroxylgruppe abgespalten, sondern auch andere Methoxylgruppen werden in Mitleidenschaft gezogen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4411—23. Dez. 1931. Evanston, Univ.) OHLE.

R. C. Hockett und C. S. Hudson, *Eine neue Modifikation des Methyl-d-xylosids*. Bei der Glykosidifizierung von d-Xylose erhielten Vff. eine Mol.-Verb. aus 7 Mol α -Methyl-d-xylosid u. 2 Mol β -Methyl-d-glucosid, aus Methyläthylketon Prismen vom F. 89—91° u. $[\alpha]_D^{21} = +104,4^\circ$ (W.), deren Konstanten durch Umkrystallisieren nicht geändert werden konnten. Die Zerlegung gelingt nur schwierig durch Krystallisation aus Essigester oder über die Acetate. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4454—55. Dez. 1931.) OHLE.

R. C. Hockett und C. S. Hudson, *Eine neue Modifikation der Lactose*. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Schütteln von α -Lactosemonohydrat mit k. methylalkoh. HCl geht das Pulver in feinen Nadeln einer Mol.-Verb. aus 5 Mol α -Lactose u. 3 Mol β -Lactose über. $[\alpha]_D^{20} = +67,9^\circ \rightarrow +55,2^\circ$ (W.). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4455—56. Dez. 1931.) OHLE.

R. C. Hockett und C. S. Hudson, *Die Umsetzung einiger Methylpentoside und des α -Methylmannosids mit Triphenylmethylchlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) α -Methyl-d-xylosid, β -Methyl-d-xylosid, α -Methyl-d-lyxosid u. β -Methyl-d-arabinosid reagieren in absol. Pyridin mit *Tritylchlorid*. Wenn die Auffassung richtig ist, daß diese Pentoside pyroid gebaut sind, so ist entweder Triphenylmethylchlorid kein spezif. Reagens auf primäre Carbinolgruppen, oder die Glykoside erleiden leicht eine Ringveränderung. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4456—57. Dez. 1931. Washington, National Inst. of Health.) OHLE.

M. L. Wolfrom, Mildred R. Newlin und Eldon E. Stahly, *Aldehydo-d-xylose-tetraacetat und die Mercaptale der Xylose und Maltose*. (Vgl. C. 1931. II. 3600.) Das *Aldehydo-d-xylose-tetraacetat* wurde in der üblichen Weise dargestellt. *d-Xyloseäthylmercaptal*, $C_9H_{20}O_4S_2$, aus W. quadrat. Platten vom F. 63—65°, $[\alpha]_D^{24} = -31,2^\circ$ (W; $c = 4,011$), ll. in W., wl. in Ä., Bzl., PAe. *Tetraacetat*, $C_{17}H_{38}O_8S_2$, aus CH_3OH mit W. Krystalle vom F. 46—48°, $[\alpha]_D^{23} = +12,5^\circ$ (Chlf.; $c = 4,006$). — *Aldehydo-d-xylose-tetraacetat*, $C_{13}H_{18}O_8$, aus absol. Ä. prismat. Nadeln vom F. 87—89°, $[\alpha]_D^{25} = -15,9^\circ$ (absol. Chlf.; $c = 4,015$), $= +3,7^\circ \rightarrow +12,5^\circ$ (CH_3OH). — *Maltoseäthylmercaptal-octaacetat*, $C_{22}H_{46}O_{16}S_2$, aus CH_3OH mit W. prismat. Nadeln vom F. 122 bis 122,5°, $[\alpha]_D^{25} = +87,5^\circ$ (Chlf.; $c = 4,002$). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4379—83. Dez. 1931. Columbus, Univ.) OHLE.

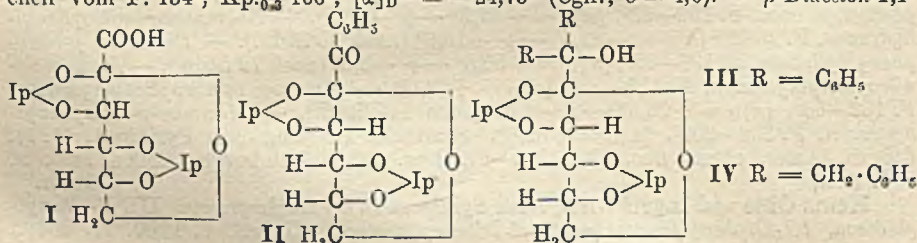
C. L. Butler und Leonard H. Cretcher, *Die optische Drehung der Phenylhydrazone von Rhamnose und Mannose*. *Mannosephenylhydrazon* zeigt entgegen den Literaturangaben Mutarotation, u. zwar in Pyridin $[\alpha]_D = +26,3^\circ$ (konstant bis nach Ablauf 1 Stde.) $\rightarrow -6,3^\circ$ (9 Stdn.) $\rightarrow +33,8^\circ$ (56 Stdn.), in Pyridin-A. (1:1) $[\alpha]_D = +27,3^\circ \rightarrow -2,6^\circ$ (nach 17 Stdn.) $\rightarrow +28,6^\circ$ (nach 42 Stdn.). — Ähnlich verhält sich *Rhamnosephenylhydrazon* in Pyridin-A. (1:1): $[\alpha]_D = -24,1^\circ \rightarrow +12,8^\circ$ (nach 18 Stdn.) $\rightarrow -35^\circ$ (nach 279 Stdn.). Diese Werte sind schwer reproduzierbar, besonders die Endwerte. Bei anderen Bestst. wurden Endwerte bis zu -100° beobachtet. Die Form der Mutarotationskurven scheint durch geringe Verunreinigungen stark beeinflusst zu sein. In wss. Lsg. zeigt *Rhamnosephenylhydrazon* n. Mutarotation. $[\alpha]_D = +57,1^\circ \rightarrow +44,3^\circ$ (nach 29 Stdn.). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4358—63. Dez. 1931.) OHLE.

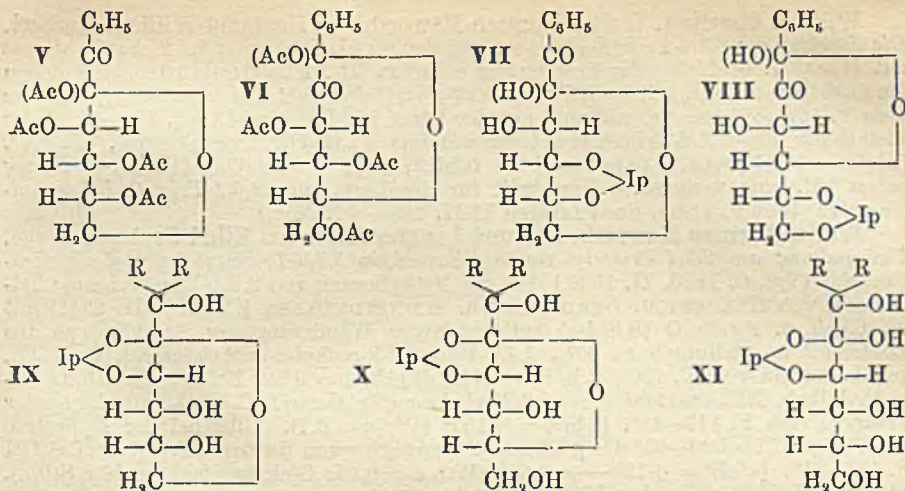
C. L. Butler und Leonard H. Cretcher, *Die optische Drehung der isomeren Nitrophenylhydrazone der Rhamnose und Mannose*. (Vgl. vorst. Ref.) *Rhamnose-o-nitrophenylhydrazon*, F. 152—53°, $[\alpha]_D = -37,5^\circ \rightarrow -33,5^\circ$. — *Rhamnose-m-nitrophenylhydrazon*, F. 158,9° $[\alpha]_D = -21,0^\circ \rightarrow +18,3^\circ$ (nach 95 Stdn.). — *Rhamnose-p-nitrophenylhydrazon*, F. 191—92°, $[\alpha]_D = -50,3^\circ \rightarrow -8,5^\circ$ (nach 72 Stdn.). — *Mannose-o-nitrophenylhydrazon*, F. 172—73°, $[\alpha]_D = +52,0^\circ$. — *Mannose-m-nitrophenylhydrazon*, F. 162—63°, $[\alpha]_D = +26,5^\circ \rightarrow -8,3^\circ$ (nach 144 Stdn.). — *Mannose-p-nitrophenylhydrazon*, F. 202—203°, $[\alpha]_D = +56,0^\circ$. Sämtliche Drehungen in Pyridin-A. (1:1). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4363—67. Dez. 1931. Pittsburgh, Mellon Inst. of Ind. Res.) OHLE.

Heinz Ohle und Ingrid Blell, *Neue Synthesen in der Zuckergruppe*. III. *1-Phenylglucoson, 1,1-Diphenylfructose und 1,1-Dibenzylfructose*. (II. vgl. C. 1930. II. 2368.)

Vff. stellen durch Kondensation von Diaceton-2-ketogluconsäure (I) mit Phenylmagnesiumbromid das *Diaceton-1-phenylglucoson* (II) u. die *Diaceton-1,1-diphenylfructose* (III) dar. Mit Benzylmagnesiumbromid reagiert I dagegen so, daß nur die *Diaceton-1,1-dibenzylfructose* (IV) als isolierbares Hauptprod. entsteht. Die Umsetzung von Diaceton-1-methylglucoson mit Phenylmagnesiumbromid sowie von Diaceton-1-phenylglucoson mit Methylmagnesiumjodid hat bisher nicht zur Isolierung kristallisierter ster. einheitlicher Verbb. geführt. Durch Hydrolyse der Diacetonverbb. II, III u. IV mit einem sd. Gemisch von 50 Vol.-% Propyl-A. u. 50 Vol.-% n-Schwefelsäure konnten die zugehörigen freien Zucker in kristallisierter Form gewonnen werden. Das 1-Phenylglucoson gibt ein kristallisiertes *Tetracetat*, dessen Umsetzung mit HBr-Eg. oder mit $TiCl_4$ keine kristallisierten Halogenderivv. liefert. Es tritt jedoch nur 1 Halogenatom in das Acetat ein. Diese Ergebnisse machen sehr wahrscheinlich, daß in dem Acetat eine CO-Gruppe des Dicarboxylzuckers als solche vorliegt entsprechend den Formeln V u. VI oder ihren furoiden Ringisomeren. Bei der Acetonierung mit Kupfersulfat gibt Phenylglucoson ein *reduzierendes Monoacetonderiv.*, dem Formel VII oder VIII zukommt. Gegen Alkalien ist 1-Phenylglucoson sehr empfindlich. Mit sd. $\frac{1}{10}$ -n. NaOH findet jedoch nur eine geringfügige Spaltung des Mol unter Bldg. von Benzaldehyd bzw. Benzyl-A. u. Benzoesäure statt. Die Hauptmenge des Glucosons scheint durch Umlagerungen verändert zu werden. Mit konz. KOH geht die Substanz unter Entw. einer intensiv violettstichig roten Farbe in Lsg. (charakterist.). — Bei der Hydrolyse der Diaceton-1,1-diphenylfructose treten als Zwischenprod. zwei nicht reduzierende Monoacetonderivv. auf, die *Monoaceton-1,1-diphenylfructopyranose* (IX), die nur mit Kristall-Chlf. in kristallisiertem Zustand isolierbar ist u. bei der Acetonierung mit Kupfersulfat als Katalysator II regeneriert, u. die *Monoaceton-1,1-diphenylfructofuranose* (X), welche mit Aceton in Ggw. von $CuSO_4$ nicht reagiert. Dieser Befund ist der erste direkte experimentelle Beweis dafür, daß die Hydrolyse glykosid. Zuckerderivv. mit der Sprengung des Lactolringes beginnt. Daß hier die Abscheidung der furoiden Modifikationen möglich ist, dürfte der Wrkg. der Gruppe $(C_6H_5)_2C(OH)$ zuzuschreiben sein, welche die Stabilität des intermediär anzunehmenden Zwischenprod. XI erhöht u. die Abspaltung der 2,3-ständigen Isopropylidengruppe erschwert. Diese Gruppierung übt also einen ähnlichen Effekt aus wie die $CH_2 \cdot O \cdot SO_3K$ -Gruppe oder das CO_2 -Ion (vgl. OHLE u. COUROSICOS, C. 1930. II. 3745, OHLE u. GARCIA, C. 1932. I. 661). — Die *1,1-Diphenylfructose* gibt ein kristallisiertes *Tetracetat* u. bei der Acetonierung mit Kupfersulfat als Katalysator unter anderem ein *reduzierendes Anhydrid der 1,1-Diphenylfructofuranose*, offenbar ein Analogon des Fructofuranose-1,2-anhydrids von SCHLUBACH. — Bei der Hydrolyse der *Diaceton-1,1-dibenzylfructose* wird nur 1 Zwischenprod., die pyroide *Monoacetonverb.* angetroffen. Der freie Zucker gibt ein kristallisiertes Tetracetat u. bei der Acetonierung mit Kupfersulfat als Katalysator ein *reduzierendes Monoacetonderiv.* Aus diesen Befunden ergibt sich der Schluß, daß die reduzierenden Monoacetonderivv. die Isopropylidengruppe in Stellung 4,5 tragen u. sich von den pyroiden Zuckermodifikationen ableiten müssen, während die furoiden Modifikationen keine 6-gliedrigen Cycloacetalringe mit 4,6-ständiger Isopropylidengruppe zu bilden vermögen. Der reduzierenden *Monoacetonarabinose* von OHLE u. BEREND (C. 1927. I. 2192) u. dem reduzierenden *Anhydrid der Monoaceton-1,1-dimethylfructose* von OHLE u. HECHT (C. 1930. II. 2369) wird daher nunmehr die pyroide Konst. zugeschrieben. — Eigenartig ist das Verh. der drei neuen Zucker gegen Phenylhydrazin. Das *1-Phenylglucoson* gibt selbst unter den Bedingungen der Osazonbildung nur ein *Monophenylhydrazon*. Die *1,1-Diphenylfructose* u. die *1,1-Dibenzylfructose* sind die ersten Zucker, welche überhaupt nicht mehr mit Phenylhydrazin reagieren.

Versuche. *Diaceton-1-phenyl-d-glucoson*, $C_{18}H_{22}O_6$, aus A. fast quadrat. Tafelchen vom F. 134° , Kp._{0.2} 166° , $[\alpha]_D^{18} = -24,75^{\circ}$ (Cglf.; c = 4,0). — β -*Diaceton-1,1-*





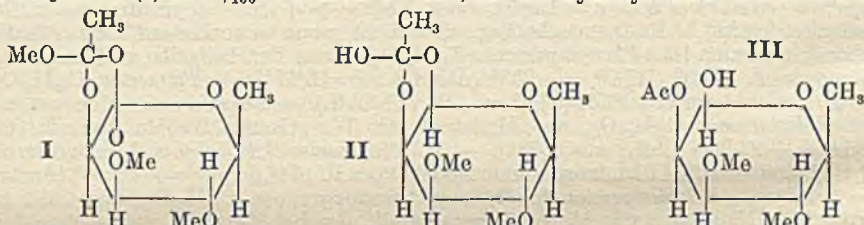
diphenylfructose, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$, aus A. dünne Nadelchen vom F. $194,5^\circ$, $\text{Kp}_{0,3} 213^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -193,5^\circ$ (Chlf.; $c = 4,0$), $= -199,6^\circ$ (Aceton; $c = 1,94$). Die tertiäre Carbinolgruppe ist nicht acetylierbar. Färbt sich mit HBr-Eg. in kurzer Zeit schwarz. — *1-Phenyl-d-glucoson*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus Essigester lange dünne Nadeln vom F. $134,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -17,72^\circ$ (W.; $c = 1,580$), $= -7,89^\circ \rightarrow +7,18^\circ$ (Pyridin; $c = 2,876$). Reduziert kräftig h. FEHLINGSsche Lsg., aber nicht, wenn es vorher mit konz. Alkalien behandelt worden ist. *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Bzl. hellgelbe verfilzte Nadelchen vom F. $154,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -253^\circ$ (Äthyl-A., $c = 0,474$). — *Tetracetat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, aus A. Nadeln vom F. $128,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +95,72^\circ$ (Chlf.). — *Reduzierendes Monoaceton-1-phenyl-d-glucoson*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$, aus Methanol mit W. prismat. Nadeln vom F. 169° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -93,39^\circ$ (Chlf.; $c = 1,564$). — *2,3-Monoaceton-1,1-diphenyl-d-fructofuranose*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus Bzl. + Bzn. lange dünne Nadeln vom F. 174° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -99,30^\circ$ (Aceton; $c = 1,440$). — *2,3-Monoaceton-1,1-diphenyl-d-fructopyranose*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus Chlf. mit Bzn. kleine Nadelchen mit $\frac{1}{4}$ Mol Krystall-Chlf., das bei 80° nicht restlos ohne Zers. zu entfernen ist. F. 104° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -149,6^\circ$ (Aceton; $c = 1,650$). — *1,1-Diphenyl-d-fructose*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus Bzl. mit Bzn. mkr. Nadelchen, dann aus W. fast quadrat. Blättchen vom F. 81° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +55,28^\circ \rightarrow +42,28^\circ$ (Aceton; $c = 1,230$). — *1,1-Diphenyl-d-fructoseanhydrid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$, aus Bzl. Prismen vom F. $149,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +76,66^\circ$ (Aceton; $c = 1,435$). — *Tetracetyl-1,1-diphenyl-d-fructose*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, aus A. feine Nadeln vom F. 143° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +3,18^\circ$ (Aceton; $c = 1,58$). — β -*Diaceton-1,1-dibenzyl-d-fructose*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$, aus A. F. $121,5-122^\circ$, $\text{Kp}_{0,2} 184^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -49,25^\circ$ (Chlf.; $c = 1,990$). — *2,3-Monoaceton-1,1-dibenzyl-d-fructopyranose*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$, aus Bzl. lange dünne Nadeln vom F. $127-125,7^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +32,97^\circ$ (Chlf.; $c = 1,730$) $= +23,36^\circ$ (Aceton; $c = 2,012$). — Regeneriert bei der Acetonierung mit CuSO_4 als Katalysator die Diacetonverb. — *1,1-Dibenzylfructose*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus Bzl. oder Ä. lange dünne Nadeln vom F. 149° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +5,29^\circ$ (Aceton; $c = 1,695$). — *4,5-Monoaceton-1,1-dibenzyl-d-fructopyranose*, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$, aus Bzl. mit Bzn. Nadelbüschel vom F. 107° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +7,29^\circ$ (Aceton; $c = 0,970$). — *Tetracetyl-1,1-dibenzylfructose*, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$, aus Bzl. mit Bzn. F. 94° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +23,6^\circ$ (Aceton; $c = 1,44$). — Das Diaceton-1-phenylglucoson enthält mitunter winzige Mengen eines KW-stoffes, der sich bei der Hydrolyse aus der Propyl-A.- H_2SO_4 -Lsg. in schillernden Blättchen abscheidet. Aus A. F. $208,5^\circ$. Seine Zus. entspricht etwa der Formel $(\text{C}_{13}\text{H}_{10})_x$. (LIEBIGS Ann. 492. 1—21. 31/12. 1931. Berlin, Univ.) OHLE.

Eugen Pacsu, *Über die Identität meiner 4-Methylglucose mit der Briggschen 2-Methylglucose*. VI. bestätigt die Feststellung von LEVENE (C. 1931. II. 417. 840) sowie von BRIIGL u. SCHINLE, daß die früher von ihm als *4-Methylglucose* beschriebene Verb. mit dem *Glucose-2-methyläther* von BRIIGL ident. ist u. daß die früher als *4,5,6-Trimethylglucose* beschriebene Substanz nur 2 Methoxygruppen enthält u. das Osazon einer Monomethylglucose liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 51—54. 6/1. 1932. Princeton, Univ.) OHLE.

William Charlton, Walter Norman Haworth und Reginald William Herbert, *Die Struktur der 2,3,4-Trimethylglucose.* Bei der Oxydation von 2,3,4-Trimethylglucose mit HNO_3 u. nachfolgender Veresterung erhielten Vff. 2 Esterfraktionen, von denen die niedrigere sd. (Kp._{0,1} 130—133°) das *Methylamid der inakt. Xylotrimethoxyglutarsäure* vom F. 167—68° lieferte, während aus der höher sd. Fraktion (Kp._{0,1} 140—150°) der *Methyl ester des 2,3,4-Trimethylzuckersäurelactons* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$, kristallisierte. F. 107°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +104,3^\circ$ (A.), $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +98^\circ$ (Chlf.); $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +146,5^\circ$ (Bzl.). — Ferner geben Vff. eine verbesserte Vorschrift für die Darst. des 2,3,4-Trimethyl- β -methylglucosids. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2855—57. Nov.) OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Ethel Gertrude Teece, *Umwandlung von 2,3,4-Triacetyl- α -methylglucosid in 3,4,6-Triacetyl-2-methyl- α -methylglucosid.* (Vgl. C. 1930. II. 1520.) Bei der Methylierung von 2,3,4-Triacetyl- α -methylglucosid von HELFERICH, BREDERECK u. SCHNEIDMÜLLER (C. 1927. II. 2541) mit sd. CH_3J u. Ag_2O (8 Stdn.) entsteht unter Wanderung der Acetylgruppe aus Stellung 2 in Stellung 6 zu 30% 3,4,6-Triacetyl-2-methyl- α -methylglucosid, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_9$, aus A. Nadeln vom F. 120°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +145^\circ$ (Chlf.; $c = 0,9$). Bei der Verseifung mit methylalkoh. NH_3 entsteht daraus 2-Methyl- α -methylglucosid, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$, aus Essigester Prismen vom F. 147—48°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +155^\circ$ (W; $c = 0,7$). Gibt bei der Hydrolyse mit 7% ig. HCl bei 90—95° den β -Glucose-2-methyläther von BRIGL $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus CH_3OH F. 157—59°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12^\circ \rightarrow +66^\circ$ (W; $c = 0,64$; Gleichgewicht nach 6 Stdn.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 2858—60. Nov.) OHLE.

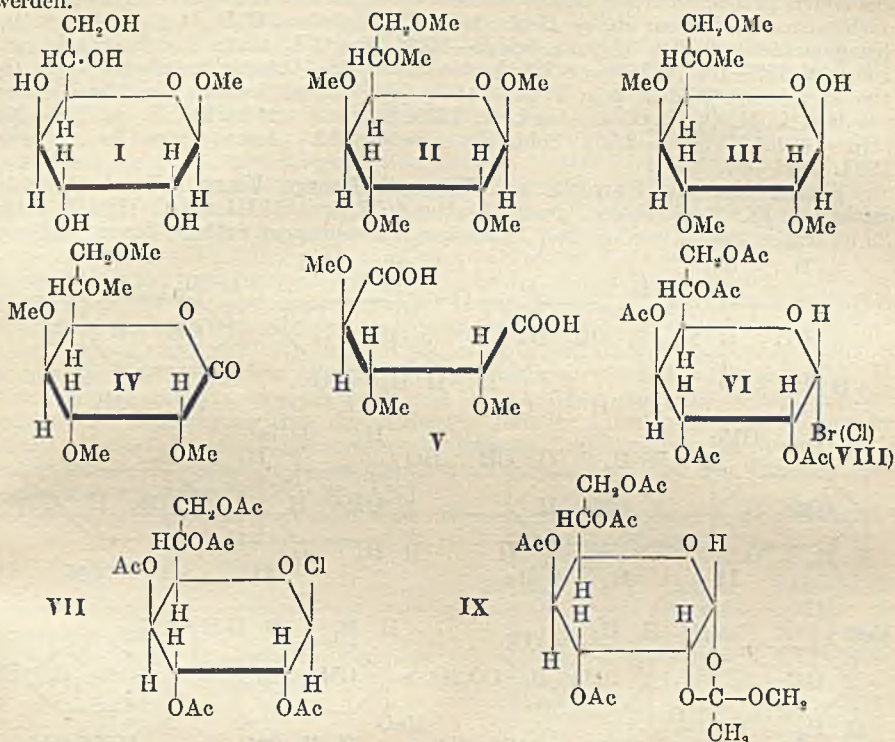
Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Henry Samuels, *Das dritte Triacetylmethylrhamnosid.* (Vgl. C. 1930. II. 1519.) Vff. stellen durch polarimetr. Verfolgung der Hydrolyse des sogenannten „ γ “-Monoacetylmethylrhamnosid-dimethyläthers (I) mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl bei 20° fest, daß die Hydrolyse in 2 Phasen verläuft.



Die erste Phase besteht in der Abspaltung von CH_3OH zu II u. gleichzeitiger Umlagerung zu 2-Acetyl-3,4-dimethylrhamnopyranose (III). Geschwindigkeitskonstante: $K_1 = 5,5$. Für die Drehung des primär entstehenden Prod. wird berechnet $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +47^\circ$. NaOH bei 70° in 3 Stdn. nicht merklich verändert wird u. erst bei 80° in gleicher Zeit 64% Acetyl abspaltet. Die Darst. von „ γ “-Triacetylmethylrhamnosid wird verbessert. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2861—64. Nov.) OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Maurice Stacey, *Waldensche Umkehrung in der α -Glucoheptosereihe. Darstellung neuer Derivate und Bestimmung der Struktur des Methyl- α -glucoheptosids.* (Vgl. vorst. Ref.) α -Glucoheptose gibt mit 5% ig. methylalkoh. HCl fast ausschließlich kristallisiertes β -Methyl- α -glucoheptosid (I), mit 3% ig. methylalkoh. HCl daneben auch α -Methyl- α -glucoheptosid. Aus I wurde in üblicher Weise der Pentamethyläther II gewonnen, der bei der Hydrolyse β -Pentamethyl- α -glucoheptose III lieferte. Bei der Oxydation entsteht daraus Pentamethyl- α -glucoheptonsäure- δ -lacton (IV), dessen Hydrolysen- u. Bildungsgeschwindigkeit in derselben Größenordnung liegt wie diejenige der früher untersuchten δ -Lactone. Bei weiterem oxydativen Abbau von IV wurde in Übereinstimmung damit *l*-Arabo-trimethoxyglutarsäure (V) als Hauptprod. gewonnen, begleitet von inakt. Dimethoxybernsteinsäure. — α -Pentaacetyl- α -glucoheptosylbromid (VI) geht in absol. Ä. mit aktiviertem AgCl fast quantitativ in β -Pentaacetyl- α -glucoheptosylchlorid (VII) über. Gealtertes AgCl gibt dagegen unter denselben Bedingungen α -Pentaacetyl- α -glucoheptosylchlorid (VIII), das mit frisch vorbereitetem AgCl zu VII umgelagert werden kann. Mit CH_3OH u. Ag_2O gibt VI Pentaacetyl- β -methyl- α -glucoheptosid, welches auch durch direkte Acety-

lierung von I entsteht. Entsprechend gibt VII *Pentaacetyl- α -methyl- α -glucoheptosid*. Mit Chinolin u. CH_3OH liefert VII dagegen das *Tetraacetyl- α -glucoheptose-1,2-orthomethylacetat* (IX), bei dessen milder alkal. Verseifung nur 4 Acetylgruppen abgespalten werden.



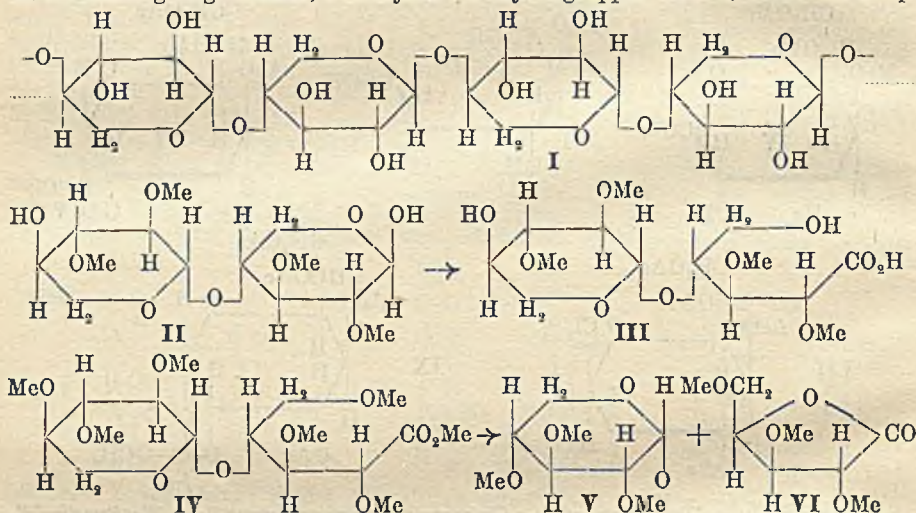
Versuche. Die Darst. von α -Glucoheptose wird verbessert. — *Pentamethyl- β -methyl- α -glucoheptosid* (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_7$, Öl vom $\text{Kp}_{0,08}$ 140°, $n_{\text{D}}^{17} = 1,4487$, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -97^\circ$ (W.; $c = 0,7$), $= -74^\circ$ (Chlf.; $c = 1,1$), $= -58^\circ$ (A.; $c = 1,1$), $= -46^\circ$ (Ä.; $c = 1,0$), $= -42^\circ$ (Bzl.; $c = 1,2$). — *Pentamethyl- α -glucoheptose* (III), $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_7$, aus Ä. mit PAe. große monokline Prismen vom F. 84°, $\text{Kp}_{0,18}$ 157°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -62,5^\circ \rightarrow -42,5^\circ$ (W.; $c = 0,8$; Gleichgewicht nach ca. 2 Tagen). — *Pentamethyl- α -glucoheptonsäure- δ -lacton* (IV), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_7$, aus Essigester mit PAe. Prismen vom F. 83°, $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = +40^\circ \rightarrow +9,4^\circ$ (W.; $c = 1,1$; Gleichgewicht nach 38 Stdn.). Die entsprechende Säure zeigt $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -15^\circ \rightarrow +9^\circ$ (W.; $c = 0,9$), im Gleichgewicht also 44% Lacton u. 46% Säure. — α -Acetobrom- α -glucoheptose (VI), $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{Br}$, nach einer verbesserten Vorschrift direkt aus dem freien Zucker. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +156^\circ$ (Chlf.; $c = 0,9$), $= +109^\circ$ (Aceton; $c = 0,6$). — β -Acetochlor- α -glucoheptose (VII) $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{Cl}$, aus Ä. mit PAe. große prismat. Krystalle vom F. 125°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11^\circ$ (Chlf.; $c = 0,96$). — α -Acetochlor- α -glucoheptose (VIII), F. 97°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +95^\circ$ (Chlf.; $c = 1,1$). — *Pentaacetyl- β -methyl- α -glucoheptosid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$, aus W. lange Prismen vom F. 150°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -28^\circ$ (Aceton; $c = 0,5$), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16^\circ$ (Chlf.; $c = 0,8$). — *Pentaacetyl- α -methyl- α -glucoheptosid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$, aus verd. A. kurze Prismen vom F. 169°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +91^\circ$ (Chlf.; $c = 1,2$). — *Tetraacetyl- α -glucoheptose-1,2-orthomethylacetat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$, aus Ä. mit PAe. Nadeln vom F. 112°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +43^\circ$ (Chlf.; $c = 0,6$). (Journ. chem. Soc., London 1931. 2864—72. Nov. Edgebaston, Univ.)

OHLE.

Walter Norman Haworth und Wilfred John Hiekinbottom, *Synthese eines neuen Disaccharids, Neotrehalose*. Durch Kondensation des 3,4,6-Triacetylglucose-1,2-anhydrids von BRIGL mit 2,3,4,6-Tetraacetylglucose gewinnen Vff. das Heptacetat eines neuen Disaccharids, der Neotrehalose. Das Octacetat u. der freie Zucker wurden gleichfalls dargestellt. Die Neotrehalose ist verschieden von der natürlichen Trehalose u. der Isotrehalose von E. FISCHER u. DELBRÜCK, u. dürfte auf Grund ihrer Synthese

als α -Glucosido- β -glucosid aufzufassen sein. Sie ist auch verschieden von dem Disaccharid von VOGEL u. DEBOWSKA-KURNICKA (Helv. chim. Acta 11. 910; C. 1929. I. 229), dem von jenen Autoren dieselbe Konst. zugeschrieben wird. Die Drehungen des neuen Zuckers u. seiner Octacetates weichen erheblich von den von HUDSON vorausgerechneten Werten ab. — *Heptacetat der Neotrehalose*, $C_{26}H_{36}O_{18}$, aus den obigen Komponenten mit Bzl. 37 Stdn. bei 90—100°. Aus CCl_4 dünne Nadeln, aus W. mit 1 H_2O , F. 155—156°, $[\alpha]_{D^{20}} = +78^\circ$ (Aceton; $c = 2,4$). — *Octacetylneotrehalose*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, aus A. prismat. Nadeln vom F. 140—141°; $[\alpha]_{D^{20}} = +90^\circ$ (Bzl.; $c = 1,14$). — *Neotrehalose*, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, aus verd. A. Blättchen von unscharfem F. ca. 210—20°, $[\alpha]_{D^{20}} = +95^\circ$ (W.; $c = 3,55$). Schmeckt schwach süß. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2847—50. Nov.) OHLE.

Walter Norman Haworth und Edmund George Vincent Percival, *Polysaccharide*. IX. *Nachweis der Pyranosestruktur des Xylans*. (VIII. vgl. C. 1931. II. 2312.) Es ist früher gezeigt worden, daß Xylan nur Xylosegruppen enthält, deren OH-Grup-



pen 2 u. 3 frei sind. Durch vorsichtige Acetolyse des *Dimethylxylans* konnte nunmehr ein partiell methyliertes Disaccharid der Xylose II nachgewiesen werden, das mit Br.-W. das Bionsäurederiv. III liefert. Der Methyl ester der völlig methylierten Bionsäure (IV) zerfällt bei der Hydrolyse in *2,3,4-Trimethylxylopyranose* (V) u. in *2,3,5-Trimethyl- γ -xylonsäurelacton* (VI). Das Xylan besteht also aus Xylopyranoseketten vom Typus I. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2850—54. Nov.) OHLE.

E. Berner, *Die vermeintliche Depolymerisation von Inulin und Glykogen*. Kurzes Referat über einen Vortrag des Vf. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 11. 73—74. 1931.) WILLST.

William Lloyd Evans und Robert Casad Hockett, *Der Mechanismus der Kohlenhydratoxydation*. XIV. *Der Abbau von Cellobiose, Lactose, Melibiose und Gentiobiose durch Kaliumhydroxyd*. (XIII. vgl. C. 1930. II. 3743.) Vf. untersuchen den Abbau von Cellobiose, Lactose, Melibiose u. Gentiobiose durch KOH bei 25, 50 u. 75° durch quantitative Best. der Milchsäure, des Methylglyoxals, Eg. u. $H \cdot COOH$ u. vergleichen diese Ergebnisse mit denjenigen an Maltose, Glucose u. Galaktose. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der NEFSCHEN Theorie. Melibiose u. Gentiobiose können bei hoher Alkalität (4-n. bis 7-n. KOH) auch ein 4,5-Endiol bilden, welches in Tetrose, Glykolaldehyd u. Galaktose bzw. Glucose zerfällt. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4384—4400. Dez. 1931. Columbus, Univ.) OHLE.

Kurt Hess und Carl Trogus, *Zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose*. (Ein Beispiel für die Reaktionsweise bei Gebilden mit großer innerer Oberfläche.) Vf. versuchen, durch Kombination präparativ-analyt. mit röntgenograph. Methoden die bisher unentschiedene Frage zu klären, ob sich bei Celluloserkk. (sie verlaufen infolge der Unlöslichkeit der Cellulose in allen Lösungsm. primär stets heterogen) die Fasern quasihomogen, wie meist angenommen wird, oder typ. heterogen umsetzen. — Vf. entwickeln zunächst ein Schema der möglichen Grenzfälle heterogener Rkk. u. zeigen,

daß die beobachtete Umsetzungsgeschwindigkeit eine Funktion der eigentlichen Rk.-Geschwindigkeit (R), sowie der Oberflächen- (O) u. Diffusionsverhältnisse (D) des Bodenkörpers für das Rk.-Medium ist, u. daß bei mittleren Werten für O . das Verhältnis R/D den Typus der Rk. (quasihomogen, topochem.-heterogen, Oberflächenrk.) bedingt. Bei Zusammenfassung des Einflusses von O . u. D zu dem (meist zeitabhängigen) „Milieufaktor“ M wird $d x/d t = k \cdot M \cdot \text{Konz.}_{\text{momentan}}$. — Es wurde zunächst versucht, aus den bei verschiedenen Celluloserkk. gewonnenen Rk.-Kurven (zum Teil den Angaben anderer Autoren entnommen) eine allgemein gültige Beziehung für M abzuleiten, die evtl. Rückschlüsse auf die Rk.-Weise der Cellulose gestattet. Doch ergab sich kein einheitliches Bild, sondern die Rk.-Kurven wurden in einigen Fällen durch die bekannten kinet. Gleichungen wiedergegeben, während in andern Fällen in diese Gleichungen noch Elemente eingeführt werden mußten, die eine lineare Diffusionsgeschwindigkeit enthalten oder gar M . konstant war. — Einen Einblick in den Mechanismus der Celluloserkk. gab die röntgenograph. Unters. des Bodenkörpers in den einzelnen Rk.-Stadien. Es wurde in allen untersuchten Fällen folgender Rk.-Verlauf beobachtet: Bei fortschreitender Rk. sind zunächst in einem sehr breiten Gebiet nur die Interferenzen des Ausgangsmaterials erkennbar (Bereich I). Dann folgt ein schmales Gebiet, in dem die Interferenzen des Ausgangsmaterials u. des trisubstituierten Endprod. nebeneinander auftreten (Bereich II), bis schließlich im letzten, ebenfalls schmalen Gebiet die Interferenzen des Ausgangsmaterials völlig verschwinden (Bereich III). Als besonders charakterist. wird die Breite von Bereich I hervorgehoben u. daß, mit Ausnahme der Methylierung, nie das Auftreten fremder Interferenzen oder amorpher Ringe, die auf das Vorliegen mindersubstituierter Zwischenstufen hindeuten, beobachtet wurde. — *Einzelheiten*: Die Breite der Bereiche I—III bei den einzelnen Rkk. ergibt sich aus folgender Tabelle:

Cellulosederivat	Zahl der Substituenten je C_6		
	Bereich I	Bereich II	Bereich III
Triacetylcellulose I	0—1,34	1,34—2,70	2,74—3,00
Triacetylcellulose II aus merc. Cellulose	0—1,63	1,63—2,20	2,42—2,87
Triacetylcellulose II aus natürl. Cellulose	0—1,69	1,69—2,62	—
Tripropionylcellulose	0—0,83	1,1 — 2,4	2,4 — 2,77
Tributyrylcellulose	0—0,75	0,85—2,07	2,07—2,24
Tripalmitylcellulose	—	0,35	1,32—2,95
Tristearylcellulose	0—0,11	0,85	2,84
Trinitrocellulose	0—1,04	1,30—1,98	1,98—2,88
Trimethylcellulose	0—0,54	0,69—1,64	1,92—2,96
Acetylcelluloseverseifung	1,8—0,95	2,34—1,80	2,34

Die *Verseifung der Acetylcellulose* ist deshalb von großem Interesse, weil für sie gegenüber der Acetylierung die Umkehr des angegebenen Schemas gefordert wird, also ein breiter Bereich, in dem keine Celluloseinterferenzen auftreten, gegenüber einem schmalen Bereich, der nur das reine Cellulosediagramm gibt. Als weiteres wichtiges Ergebnis wurde gefunden, daß sich gelöste u. faserförmige Triacetylcellulose hinsichtlich des Verseifungsverlaufes nicht unterscheiden. — *Propionylisierung*. Das bisher unbekannte Röntgendiagramm des Cellulosetripropionates wird beschrieben. — *Palmitin- u. Stearinsäureester*. Die vollständige Veresterung mit diesen Säuren gelingt erst nach Vorquellung der mit ClO_2 gereinigten Fasern in Pyridin. Die faserförmigen Ester zeigen nur DEBYE-SCHERRER-Diagramme, obgleich sich aus ihnen eine nur wenig desorientierte Cellulose regenerieren läßt. — *Methylierung* (von Walther Schön.) Hier mußte wegen teilweise zu sprunghafter Steigerung des OCH_3 -Geh. unter den n. Methylierungsbedingungen in dem Intervall zwischen 12 u. 30% OCH_3 bei geringerer Alkalikonz. methyliert werden. Bereich I ist nur etwa halb so breit, wie bei den Veresterungsrkk. u. es wird das Auftreten einiger fremder Interferenzen beobachtet. — Die *Nitrierung* verläuft n. Lediglich bei der Nitrierung mercerisierter Ramie tritt infolge teilweiser Regeneration natürlicher Cellulose eine gewisse Komplikation in den Diagrammen auf, die jedoch die Feststellbarkeit des Rk.-Types nicht beeinflusst. Vff. diskutieren an Hand der gewonnenen Ergebnisse die von MILES (C. 1931. II. 157) gegebene Deutung des Nitrierungsvorganges u. zeigen, daß die von MILES untersuchten mindernitrierten Nitrocellulosen Rk.-Endprod. u. damit anderer Natur sind,

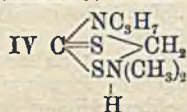
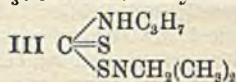
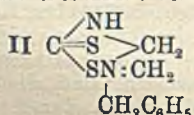
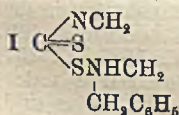
als die hier untersuchten Zwischenstufen bei der Darst. hochnitrierter Präparate, u. daß nur diese Aufschluß über den Nitrierungsvorgang geben können. — Folgerungen. Der beobachtete Rk.-Verlauf schließt in allen untersuchten Fällen permutoide Rk. eindeutig aus u. deutet auf einen micellar-heterogenen Rk.-Typus hin ($R > D$, permutoides Durchdringen der Fasern bis zur Micelloberfläche). Danach ergibt sich als Idealrk. der Cellulosefasern folgendes Bild: 1. Da $R > D$, wird zunächst die gesamte Micelloberfläche in reiner Oberflächenrk. bis zum Trisubstitutionsprod. umgesetzt (Bereich I, steiler Ast der Rk.-Kurven). Die wahrscheinlich intermediär auftretenden mindersubstituierten Zwischenstufen werden infolge des großen R so schnell durchlaufen, daß sie nie in größerer Menge (mehrere Netzebenen) vorhanden u. daher röntgenograph. nicht nachweisbar sind. Auch das Endprod. gibt zunächst kein Röntgenbild, da es in monomolekularer Schicht entsteht, u. man kann aus der Breite von Bereich I, falls man annimmt, daß beim Beginn des Angriffs der 2. Moleküllage (Auftreten der ersten reflektionsfähigen Netzebenen) das Gitter des Rk.-Prod. bemerkbar wird, die Micelloberfläche berechnen. Es wurden so Werte für 0 zwischen 3,64 u. $7,06 \cdot 10^6$ gcm/ccm Ramie gefunden, in befriedigender Übereinstimmung mit den aus röntgenograph. Daten geschätzten Werten. 2. Erst nach der Besetzung der Oberfläche dringt das Rk.-Medium auch in die intramicellaren Räume ein (der Beweis für die Möglichkeit dieses Eindringens konnte für Acetylcellulose I erbracht werden) u. es setzt sich, dem kleinen D entsprechend langsam eine Molekülschicht nach der andern um (flacher Ast der Rk.-Kurven, Bereich II u. III). Der Unterschied der Breite von Bereich I u. III erklärt sich aus rein geomet. Gründen, da der Kern der Micellen bei weit geringerer M. mehr Netzebenen belegt, als die Oberfläche. — Die einzige Abweichung von diesem Schema zeigt die Methylierung der Cellulose, bei der die geringe Breite von Bereich I u. das Auftreten fremder Interferenzen die Möglichkeit andeuten, daß R u. D so gegeneinander abgestuft sind, daß gleichzeitig mehrere Moleküllagen angegriffen werden können, wobei infolge verschiedener Rk.-Fähigkeit der OH-Gruppen definierte, mindermethylierte Cellulosen entstehen. — Zum Schluß weisen Vf. auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Erklärung des von E. SCHMIDT beobachteten konstanten u. annähernd ganzzahligen Verhältnis von Xylan zu Cellulose im Buchenholz hin, das, da Buchenholz das Röntgendiagramm der Cellulose zeigt, nur pseudo-stoichiomet. Natur zu sein scheint. Einzelheiten, sowie zahlreiche Tabellen u. Röntgendiagramme siehe Original. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 157—222. Dez. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Chemie.)

KLAGES.

T. F. Murray jr., C. J. Staud und H. Le B. Gray, *Die optische Drehung von Celluloseprodukten. II. Die optische Drehung zweier Fraktionen alkalilöslicher oxydierter Cellulose.* (I. vgl. C. 1930. II. 378.) Cellulose wurde in n. H_3PO_4 bei 53° mit $KMnO_4$ (2 O auf $C_6H_{10}O_5$) oxydiert u. das Prod. mit 17,5% NaOH extrahiert. Der in NaOH l. Anteil wurde in eine in verd. Essigsäure l. u. eine unl. Fraktion zerlegt, deren opt. Drehungen in 17,5% bestimmt wurden. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4021—28. Nov. 1931. Rochester, Kodak Res. Lab.) OHLE.

Maryan P. Matuszak, *Zusammensetzung von Kupferxanthogenat.* Dieses Salz wurde in der Literatur bis vor kurzem als Cuprosalz, in neuerer Zeit meistens als Cuprisalz aufgefaßt. Durch titrimetr. Best. des Cu stellte Vf. fest, daß das Salz entsprechend der Ansicht seines Entdeckers (ZEISE, POGGENDORFS Ann. 35 [1835]. 487) als Cuprosalz $(C_2H_5O \cdot CS_2)_2Cu$ zu formulieren ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4451—52. Dez. 1931. Pittsburgh [Penns.], U. S. Bureau of Mines Exp. Station.) OSTERTAG.

T. G. Levi, *Alkyl- und Dialkylammoniumdithiocarbamate und -trithiocarbamate und Dialkylalkyldienammoniumalkyldithiocarbamate.* (Vgl. C. 1932. I. 944.) Vf. stellt durch Rk. zwischen Ammoniumdithiocarbamaten mit Salzen von Aminen Alkyl- u. Dialkylammoniumdithiocarbamate her u. isoliert Dialkylammoniumdialkyldithiocarbamate mit verschiedenen Alkylgruppen am Amino-N, sowie Trithiocarbamate von Aminen. Bei Einw. von HCOH oder CH_3COH werden aus den Alkylammoniumdithiocarbamaten Kondensationsprodd. mit 2 Aldehydresten auf 1 Mol. Dithiocarbamat erhalten, die wahrscheinlich die Alkylalkyldienammoniumalkyldithiocarbamate sind. Bei Einw. von CH_3COH auf Dialkylammoniumdithiocarbamate

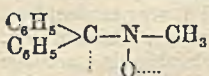


entstehen Dialkyläthylidenammoniumäthylidendithiocarbamate, die einen neuen Typ darstellen. Durch Einw. von HCOH auf Dialkylammoniumalkyldithiocarbamate entstehen Prodd. mit 1 Aldehyd auf 1 Mol. Dithiocarbamat, die wahrscheinlich Dialkylmethylenammoniumalkyldithiocarbamate sind. — *Benzylammoniumdithiocarbamat*, $C_8H_{12}N_2S_2$, F. 90—93°, Zers. — *Camphylammoniumdithiocarbamat*, $C_{11}H_{22}N_2S_2$, F. 100 bis 104°, Zers. — *Diäthylammoniumdithiocarbamat*, $C_8H_{14}N_2S_2$, F. 98—105°, Zers. — *Dipropylammoniumdithiocarbamat*, $C_7H_{16}N_2S_2$, F. 80—90°, Zers. — *Disubutylammoniumdithiocarbamat*, $C_9H_{22}N_2S_2$, F. 83—93°, Zers. — *Piperidoniumdithiocarbamat*, $C_8H_{14}N_2S_2$, F. 80—90°, Zers. — *Dibenzylammoniumdithiocarbamat*, $C_5H_{18}N_2S_2$, F. 145 bis 155°, Zers. — *Methylphenylammoniumdithiocarbamat*, $C_8H_{12}N_2S_2$, schm. unvollkommen unter 100°. — *Dimethylammoniumpentamethylendithiocarbamat*, $C_8H_{18}N_2S_2$, F. 84—86°. — *Diisobutylammoniumdimethyläthylidendithiocarbamat*, F. 84—86°. — *Dithiocarbamat des symm. Diphenylguanidins*, F. 98—100°, Zers. — *Dithiocarbamat des asymm. Diphenylguanidins*, Krystalle. — *Dithiocarbamat des symm. Di-o-tolylguanidins*, F. 130—132°. — *Dithiocarbamat des symm. Triphenylguanidins*, F. 88—90°. — *Dithiocarbamat des asymm. Triphenylguanidins*, F. 103—106°, Zers. — *Chinindithiocarbamat*, F. 107—109°. — *Chinindindithiocarbamat*, F. 202—205°. — *Cinchonindithiocarbamat*, F. 208—209°. — *Strychnindithiocarbamat*, schm. nicht bis 250°. — *Brucindithiocarbamat*, F. ca. 140°. — *Chininpentamethylendithiocarbamat*, Krystalle. — *Chinindimethyläthylidendithiocarbamat*, Krystalle. — *Strychninpentamethylendithiocarbamat*, wie die vorigen. — *Strychnindimethyläthylidendithiocarbamat*. — *Benzylammoniumtrithiocarbonat*, $C_{15}H_{20}N_3S_3 = C(S)(SNH_3CH_2C_6H_5)_2$, orangegelbe Krystalle, nur kurze Zeit beständig. — *Dipropylammoniumtrithiocarbonat*, $C_{13}H_{22}N_3S_3 = C(S)[(SNH_2(C_3H_7))]_2$, sehr unbeständig. — *Diäthyläthylidenammoniumäthylidendithiocarbamat*, $C_9H_{18}N_2S_2 = C(S)(N(CH_2CH_3))_2[SN(C_2H_5)_2(C_2H_5)]$, F. 82—83°. Zers. *Dipropyläthylidenammoniumäthylidendithiocarbamat*, $C_{11}H_{22}N_2S_2$, F. 81—82°, verändert sich beim Aufbewahren nach einigen Wochen. *Diisobutyläthylidenammoniumäthylidendithiocarbamat*, $C_{13}H_{26}N_2S_2$, F. 101°. — *Verb. C₁₀H₁₂N₂S₂ (I oder II)*, aus Benzylammoniumdithiocarbamat u. HCOH. Pulver, F. 130°. — *Verb. C₁₂H₁₆N₂S₂*, aus Benzylammoniumdithiocarbamat u. CH₃COH. Flocken. — *Verb. C₇H₁₂N₂S₂ (III oder IV)*, aus Dimethylammoniumpropyldithiocarbamat u. HCOH. F. 52°. (Gazz. chim. Ital. 61. 803—14. Okt. 1931. Mailand, Lab. d. Soc. Italiana Pirelli.)

FIEDLER.

Sterling B. Hendricks und Guido E. Hilbert, *Die molekulare Assoziation, die scheinbare Symmetrie des Benzolrings und die Struktur der Nitrogruppe im kristallisierten m-Dinitrobenzol. Die Valenzen des Stickstoffs in einigen organischen Verbindungen. m-Dinitrobenzol hat zwar die Raumgruppe V_h^{16} , die HERTEL (C. 1930. II. 192) angibt, aber die Atomlagen sind unrichtig bestimmt. Im Mittel liegen die C- u. N-Atome eines Mol. in einer zur c-Achse senkrechten Ebene, die O-Atome um 0,96 Å aus dieser Ebene entfernt, die für sie aber eine Symmetrieebene darstellt. Die H-Atome dürften feste Stellen einnehmen, u. zwar in derselben Ebene wie C u. N. Andeutungen für die Rotation des gesamten Mol. oder der Nitrogruppe im Krystall ergaben sich nicht. — Der Abstand zwischen den O-Atomen einer Nitrogruppe ist 1,91 Å, also etwas geringer als im Nitration. Der kleinste Abstand zwischen zwei O-Atomen verschiedener Moll. ist gleichfalls 1,91 Å. Daraus ist zu schließen, daß m-Dinitrobenzol assoziiert ist, worauf auch das Fehlen von Spaltbarkeit parallel (001), d. h. parallel den Ringebenen hindeutet. Die O-Atome einer Nitrogruppe sind äquivalent; das besagt, daß sie auch gleichartig an den Stickstoff gebunden sind. Vff. weisen darauf hin, daß der fünfwertige Stickstoff eine ähnliche Konfiguration besitzt wie ein angeregtes C-Atom ($2s^2 2p^3 5S$) u. nur 4 homöopolare Valenzen betätigt, u. diskutieren die Fähigkeit von C=O- u. N=O-Verbb., in Form freier Radikale aufzutreten: Nach PASCAL (Bull. Soc. chim. France [4] 9 [1911]. 336 u. früher) ergibt die Messung der diamagnet. Suszeptibilitäten, daß der Sauerstoff in den genannten Verbb. paramagnet. ist u. eine Suszeptibilität von ca. 2×10^{-3} besitzt; es müssen also unpaare Elektronenspins vorhanden sein. Der Vergleich mit der magnet. Suszeptibilität von α -Naphthylidiphenylmethyl (TAYLOR, C. 1926. I. 3453), zeigt, daß z. B. im System $C_6H_5 \cdot N=O \rightleftharpoons C_6H_5N=O$ das Radikal*

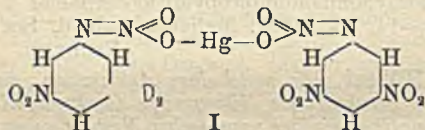
nur in der Größenordnung von 1% vorhanden sein kann. Auch im chem. Verh. ähneln sich C=O- u. N=O-Verbb. (STAUDINGER u. ENDLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 1042). Für die Nitrone ergibt sich als beste Formulierung die nebenst. mit dreiwertigem Stickstoff; analoges gilt für die Nitrone u. Azoxykörper. Bzgl. des Nitro-



stickstoffs führen Vff. folgendes aus: Die von SIDGWICK bekanntlich angenommene Struktur eines inneren Ammoniumsalzes war auf Parachormessungen gestützt, die aber angesichts der Tatsache unzureichend sind, daß analoge Anomalien im Parachor bei Verb. des fünfwertigen Phosphors auftreten, der — da seine Valenzschale eine M-Schale ist — wirklich fünfwertig sein kann. Außerdem könnte die innere Ammonsalzformel nicht die Gleichwertigkeit der O-Atome u. die den Aminoxyden ganz ungleichen Eigg. erklären. Da die Nitrogruppe diamagnet. ist, kann sie auch nicht zu einem radikalartigen Zustand neigen. Endlich spricht die Krystallstrukturbest. gegen einen Ring $\text{—N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$, so daß auch für den Nitrostickstoff homöopolare Fünfwertigkeit

gefolgert werden muß. Dabei sind an solche Stickstoffatome stets 2 O-Atome gebunden. Die einzige Ausnahme, das Radikal NOCl_2 , enthält vielleicht dreiwertigen Stickstoff. — Im experimentellen Teil ist die röntgenograph. Unters. des m-Dinitrobenzols beschrieben; als Achsen ergeben sich $a = 13,27$; $b = 14,06$; $c = 3,820$ Å. Weiter werden Additionsverb. des Trimethylaminoxids beschrieben, die für seine innere Ammonsalznatur sprechen: *Trimethylaminoxid + 2 Phenol*, durch Erhitzen der Komponenten dargestellt, dünne Tafeln, F. $105,4^\circ$. *Trimethylaminoxid + Anilin*, F. 78° . *Trimethylaminoxid + 2 Anilin*, F. $51,4^\circ$. Beide Anilinverb. liefern beim Umkrystallisieren aus Bzl. *Trimethylaminoxid + 0,5 Anilin + 0,5 Benzol*, F. $45\text{—}46^\circ$. *Trimethylaminoxid + Phenol + Anilin*, Darst. in Bzl., aus Bzl. diamantähnliche Tafeln, F. 71° . — 1 g Trimethylaminoxid löst sich in etwa 500 ccm Bzl. bei 78° . (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 4280—90. Dez. 1931. Washington, D. C., Fertilizer and Fixed Nitrogen Division of the Bureau of Chem. and Soils.) BERGMANN.

E. Macciotta, Beitrag zur Untersuchung der Nitramine. II. Mitt. *Nitrophenylnitramine*. (I. vgl. C. 1930. II. 1068.) *2,3-Dinitrophenylnitramin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_4$, aus 2,3-Dinitroanilin in Eg. durch HNO_3 (D. 1,52) u. Acetanhydrid. Goldfarbig. Schmilzt nicht, sondern entzündet sich beim Erhitzen an der Luft explosionsartig. — *2,3,4,6-Tetranitrophenylnitramin*, aus 2,3-Dinitroanilin mit HNO_3 (D. 1,52) u. H_2SO_4 (30% SO_3). F. 105° (Zers.). *Hg-Salz des 3,5-Dinitrophenylnitramins*, $\text{HgC}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_8$ (I), aus 3,5-Dinitroanilin in Eg. mit HNO_3 (D. 1,52) u. Acetanhydrid u. Zusatz von Hg-Acetat zum Rk.-Prod. Verbrennt beim Erhitzen. Wird durch Mineralsäure zers. — Beim Nitrieren von *3,5-Dinitroanilin* mit HNO_3



u. H_2SO_4 wird ein sehr zersetzliches Prod. erhalten, das vielleicht das *Nitramin des Pentanitroanilins* ist. — *3,4-Dinitrophenylnitramin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4$, aus 3,4-Dinitroanilin mit HNO_3 u. Acetanhydrid. Gelbe Blättchen, schmelzen nicht; sehr unbeständig. Nebenbei entsteht eine goldfarbige Verb., die nicht zur Analyse gebracht werden konnte. — Durch Behandlung von *3,4-Dinitroanilin* mit HNO_3 u. H_2SO_4 entsteht das *Nitramin des Tetranitroanilins*. (Gazz. chim. Ital. **61**. 773—77. Okt. 1931. Cagliari, Univ.) FIED.

E. Macciotta, Beitrag zur Untersuchung der Nitramine. III. Mitt. *Metaphenyldinitramin*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet die Methode von ANGELI (vgl. Gazz. chim. Ital. **27** [1897]. 357), modifiziert von BAMBERGER (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **53** [1920]. 2321), auf die Nitrierung von *m-Phenyldiamin* an. *m-Phenyldinitramin*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$; zu einer alkoh.-äth. Lsg. von K-Äthylat wird *m-Phenyldiamin* u. Äthylnitrat gefügt. Aus dem *Na-Salz des m-Phenyldinitramins* wird das Nitramin durch Ansäuern mit H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Weinfarbige Blättchen, die nicht schmelzen, sondern beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender Flamme explodieren. Wird auch erhalten durch Einw. von HNO_3 u. Acetanhydrid auf *m-Phenyldiamin* in Eg. — *K-Salz*, $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$, kleine Krystalle. *Ag-Salz*, $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$. *Pb-Salz*, $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$, hellgelbe Nadeln; bei Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure explodieren sie mit blauer Flamme. (Gazz. chim. Ital. **61**. 777—82. Okt. 1931. Cagliari, Univ.) FIEDLER.

Randolph T. Major, Katalytische Reduktion von Nitroanilin und *p-Phenyldiamin* in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen. Bei der Red. von *p-Nitro-* u. *p-Nitroso-*phenolen in Ggw. von Aldehyden oder Ketonen erfolgt Kondensation (C. 1931. II. 223). Bei den vielen Ähnlichkeiten zwischen den Gruppen OH u. NH_2 war es denkbar, daß *p-Nitroanilin* sich ähnlich verhält; die Rk. verlief aber etwas anders. Bei der Red. mit H_2 + Pt in Acetonlsg. erhält man *N,N'-Diisopropyl-p-phenyldiamin*; analoge Verb. entstehen bei der Red. in Methyläthylketon- u. Diäthylketonlsg. Diisopropyl-

p-phenylendiamin wird auch bei der Red. einer Lsg. von p-Phenylendiamin in Aceton erhalten. Andererseits gibt *m*-Nitroanilin bei der Red. in Acetonlsg. u. nachfolgenden Benzoylierung nur *N,N'*-Dibenzoyl-*m*-phenylendiamin (F. 240°); bei der Red. von o-Nitroanilin entsteht kein Diisopropyl-o-phenylendiamin; Benzoylierung des Red.-Prod. liefert *N,N'*-Dibenzoyl-o-phenylendiamin (F. >275°). *N*-Isopropyl-*N,N'*-dibenzoyl-o-phenylendiamin, $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (Prismen, F. 147—148°) u. *N*-Isopropyl-*N'*-benzoyl-o-phenylendiamin, $C_{16}H_{18}ON_2$ (F. 159—160°). Die Nitroaniline verhalten sich demnach bei der Red. in Ggw. von Ketonen ähnlich wie die Nitrophenole; das p-Nitroanilin ähnelt in seiner gegenüber den Isomeren größeren Kondensationsfähigkeit dem p-Nitrophenol. Aus bisher unbekanntem Gründen sind die NH_2 -Gruppen im p-Nitroanilin u. p-Phenylendiamin reaktionsfähiger als die meisten anderen einschließlich der des p-Aminophenols. Die Bldg. von *N*-Isopropyl-o-phenylendiamin bei der Red. von o-Nitroanilin in Aceton deutet darauf hin, daß ein Zwischenprod., wahrscheinlich ein Hydroxylaminradikal entsteht, das sich mit dem Keton leichter kondensiert als das Amin. — Während bei der Red. von p-Nitroanilin in aliph. Ketonen *N,N'*-Dialkyl-p-phenylendiamine entstehen, erhält man bei der Red. eines Gemisches mit Benzaldehyd *N,N,N',N'*-Tetrabenzyl-p-phenylendiamin. — *N,N'*-Di-*sek*-butyl-*N,N'*-dibenzoyl-p-phenylendiamin, $C_{23}H_{32}O_2N_2$, bei der Red. von p-Nitroanilin in Methyläthylketon u. nachfolgender Benzoylierung. F. 159—160°. *N,N'*-Bisdiäthylmethyl-*N,N'*-dibenzoyl-p-phenylendiamin, $C_{30}H_{30}O_2N_2$, bei der Red. von p-Nitroanilin in Diäthylketon u. nachfolgenden Benzoylierung. Tafeln, F. 132°. — Durch Red. von p-Nitroanilin oder p-Phenylendiamin in Aceton, Methyläthylketon u. Diäthylketon u. nachfolgende Behandlung mit $NaNO_2$ u. HCl wurden erhalten: *N,N'*-Dinitroso-*N,N'*-diisopropyl-p-phenylendiamin, $C_{12}H_{13}O_2N_4$, F. 110—111°. *N,N'*-Dinitroso-*N,N'*-di-*sek*-butyl-p-phenylendiamin, $C_{14}H_{22}O_2N_4$, F. 62°. *N,N'*-Dinitroso-*N,N'*-bisdiäthylmethyl-p-phenylendiamin, $C_{16}H_{26}O_2N_4$, F. 96°. Aus den beiden ersteren durch Einw. von konz. HCl *N,N'*-Diisopropyl-p-phenylendiamin, $C_{12}H_{20}N_2$ (Tafeln aus PAe., F. 53°; Kp. 281—283°; $C_{12}H_{20}N_2 + 2 HCl$, weiß; wird an Luft u. Licht rötlich, zers. beim Erhitzen, ohne zu schm.) u. *N,N'*-Di-*sek*-butyl-p-phenylendiamin, ($C_{14}H_{24}N_2 + 2 HCl$). — *N,N'*-Diisopropyl-*N,N'*-dibenzoyl-p-phenylendiamin, $C_{26}H_{26}O_2N_2$, aus Diisopropyl-p-phenylendiamin u. $C_6H_5 \cdot COCl$. Nadeln aus verd. A., F. 180—181°. — *N,N'*-Diisopropyl-*N,N'*-diacetyl-p-phenylendiamin, $C_{16}H_{24}O_2N_2$, mit Acetanhydrid, F. 180°. — *N,N'*-Dibenzal-p-phenylendiamin, $C_{20}H_{16}N_2$, aus p-Phenylendiamin u. Benzaldehyd in Eg. Blättchen aus A., F. 140°. — *N,N,N',N'*-Tetrabenzyl-p-phenylendiamin, $C_{31}H_{32}N_2$, durch Red. von p-Nitroanilin u. Benzaldehyd in Ä. Nadeln, F. 152°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4373—78. Dez. 1931. Rahway [N. J.], Lab. v. MERCK & Co.)

OSTERTAG.

Fritz Feigl und L. Popp-Halpern, Über Salze von o-, m- und p-Phenylendiamin mit organischen Säuren. Die Phenylendiamine (abgekürzt Ph.) sind gegen Mineralsäuren zweisäurig; über Salze mit organ. Säuren liegen keine Angaben vor. Vff. stellten fest, daß nur p-Ph. mit organ. Carbonsäuren (die keine NO_2 -Gruppen enthalten) Salze bildet, in denen jedes NH_2 1 Äquivalent Säure bindet; o- u. m-Ph. bilden meistens bas. Salze. Ausnahmen bestehen nur bei Oxalsäure, Oxanilsäure u. Diphenylsäure, d. h. bei Säuren, die sich mit o-Ph. offenbar nicht direkt zu Imidazolen kondensieren lassen. Das verschiedene Verh. von Carbonsäuren zu o-, m- u. p-Ph. ist von der Dissoziationskonstante der Säuren unabhängig. p-Ph. gibt nur mit nitrierten Carbonsäuren u. mit Äthoxyessigsäure u. Oxanilsäure bas. Salze. Die bas. Salze des o-Ph. sind möglicherweise als Vorstufen der Imidazolbildung anzusehen. — Darst. der Salze aus den Komponenten in absol. Ä. oder A. Umkrystallisieren aus organ. Lösungsmitt. ist nur bei den Pikraten möglich. Chloroessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + CH_2Cl \cdot CO_2H$, asbestartig. m-Ph. gibt kein Salz. $p-C_6H_8N_2 + 2 CH_2Cl \cdot CO_2H$. — Dichloroessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + CHCl_2 \cdot CO_2H$, Krystalle. $m-C_6H_8N_2 + CHCl_2 \cdot CO_2H$, Krystalle. $p-C_6H_8N_2 + 2 CHCl_2 \cdot CO_2H$, Krystalle. — Trichloroessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + CCl_3 \cdot CO_2H$, Krystalle. F. ca. 150° (Zers.). m-Ph. bildet kein Salz. $p-C_6H_8N_2 + 2 CCl_3 \cdot CO_2H$, asbestartig. — Cyanessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + C_3H_3O_2N$, Krystalle. $m-C_6H_8N_2 + C_3H_3O_2N$, Krystalle. $p-C_6H_8N_2 + 2 C_3H_3O_2N$, gelbliche Krystalle. — Phenylessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + C_8H_8O_2$, Krystalle. m-Ph. bildet kein Salz. $p-C_6H_8N_2 + 2 C_8H_8O_2$, Krystalle, F. ca. 105°. — Phenoxyessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + C_8H_8O_3$, Krystalle, F. 137°. $m-C_6H_8N_2 + C_8H_8O_3$, asbestartig, F. 125—126° (Zers.). $p-C_6H_8N_2 + 2 C_8H_8O_3$, Krystalle, F. 148—149° (Zers.). — Äthoxyessigsäure. $o-C_6H_8N_2 + C_4H_8O_3$, asbestartig. $m-C_6H_8N_2 + C_4H_8O_3$, asbestartig. $p-C_6H_8N_2 + C_4H_8O_3$, Krystalle. — Pikrinsäure. $o-C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$, gelbe

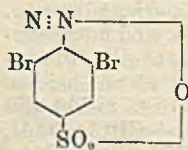
Krystalle aus W. F. 210—215° (Zers.). $m\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, hellgelbe Krystalle. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, citronengelbe Krystalle, F. 210—215° (Zers.). — *Benzolsulfosäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$, Krystalle. $m\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$, Krystalle. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, gallertartig, verfarbt sich an der Luft. — *o-Nitrobenzoesäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, gelbe Nadelchen. $m\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, gelbe Krystalle. — *m-Nitrobenzoesäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, weiße Krystalle. Das gelbe Salz mit *m-Ph.* wurde nicht rein erhalten. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, Krystalle. — *Oxansäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, gallertartig. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, weiß. — *Dibrombernsteinsäure*. $2 o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$, Krystalle. $2 m\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$, weiß. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$, Nd. — *Benzalmalonsäure*. $2 o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, amorph. Das *m-Ph.*-Salz wird beim Absaugen ölig. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, amorph. — *Diphenensäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$, Krystalle. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$, amorph. — *Phthalsäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Krystalle. $m\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Blättchen. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Krystalle. — *Oxalsäure*. $o\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Krystalle. $p\text{-C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, amorph. (Monatsh. Chem. 59. 136—51. Jan. 1932.)

OSTERTAG.

Julius Schmidt und Walter Maier, Über lichtempfindliche Diazoverbindungen.

III. Mitt. *p*-substituierte Diazo- und Tetrazoverbindungen. (II. vgl. C. 1931. I. 3011.) Vff. stellen Komplexsalze aus lichtempfindlichen Diazoverbb. u. Metallsalzen dar. *p*-Diazodimethylanilin. Die Diazolsg. aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin ist im Dunkeln unbegrenzt haltbar. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} + \text{HgCl}_2$, gelbe Nadeln aus W., F. 160° (Zers.). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} + \text{FeCl}_3$, rotbraune Krystalle, F. 109° (Zers.). Wird beim Behandeln mit A. gelb. — *p*-Diazodithylanilin, aus Diäthyl-*p*-phenylendiamin. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} + \text{HgCl}_2$, gelbe Nadeln, F. 119° (Zers.). $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl} + \text{FeCl}_3$, ziegelrote Krystalle. — *p*-Diazodiphenylamin, aus *p*-Aminodiphenylamin. Die salzsaure Diazolsg. ist gelb. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} + \text{HgCl}_2$, bronzefarbene Nadeln aus W., F. 144° (Zers.). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$, bronzefarbene Krystalle aus W., F. 141° (Zers.). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{CdCl}_2$, goldgelbe Krystalle aus W. NH_4 -Molybdat fällt das Diazochlorid prakt. quantitativ als gelben Krystallbrei. Sulfat, gelbe Krystalle. — *p,p'*-Tetrazodiphenyl, aus Benzinid. Die 3%ig. Lsg. des Chlorids zers. sich auch im Dunkeln allmählich unter N-Entw. u. Bldg. dunkelgefärbter Prodd. Die frische Lsg. bildet Komplexsalze u. wird durch NH_4 -Molybdat gefällt. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{Cl}_2 + 2 \text{HgCl}_2$, gelbe Nadeln. Lichtempfindlich, verpufft beim Erhitzen. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$, gelbe Nadeln. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{Cl}_2 + 2 \text{CdCl}_2$, hellgelbe Nadeln. — *p,p'*-Diaminodiphenylmethan, aus Anilin u. Methylal in W. bei 60—90°. Die mit HNO_2 erhaltliche Lsg. von *p,p'*-Tetrazodiphenylmethan ist sehr unbeständig, färbt sich auch bei Eiskühlung, noch rascher bei Zimmertemp., rot u. gibt mit HgCl_2 einen weißen Nd., der sich sofort rot färbt; CdCl_2 , ZnCl_2 u. H_2SO_4 geben keine Ndd.; Resorcin, Phloroglucin u. H-Säure geben in alkal. Lsg. intensiv rote Azofarbstoffe.

p-Diazodiphenylamin u. die *p*-Diazodialkylaniline sind im Dunkeln recht beständig. Diese Verb. enthalten in *p*-Stellung ein ganz oder teilweise substituiertes NH_2 . Es war daher interessant, den Einfluß von *p*-ständigem OH (oder anderen sauren Gruppen) u. von *o*-ständigem Halogen auf die Beständigkeit der Diazogruppe zu untersuchen. Die Diazolsg. aus 2,6-Dibromsulfanilsäure, 3,5-Dichlorphenetid in u. 3,5-Dichlor-*p*-aminophenol sind im Dunkeln recht beständig, ihre Lichtempfindlichkeit ist gering. — 2,6-Dibromdiazobenzol-4-sulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}_2$ (I). Man behandelt Sulfanilsäure mit Br in W. u. trägt in die erhaltene Lsg. von Dibromsulfanilsäure NaNO_2 -Lsg. ein. Farblose Nadeln, die sich in der Mutterlauge in gelbe fluoreszierende Krystalle verwandeln. Verpufft beim Erhitzen unter Verbreitung eines jodoformähnlichen Geruchs. Die Krystalle sind im Dunkeln beständig; die Lsg. zers. sich schon bei Zimmertemp. unter N-Entw. u. Gelb- bis Rotfärbung. CaCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2 u.



CuCl_2 geben keine Ndd., die Schwermetalle beschleunigen die Zers. Gibt mit Phenolen ziemlich helle, mit Aminen keine Farbstoffe. — *Dichlor-p-phenetid in* aus *p*-Nitrosophenol u. alkoh. HCl . Die mit HNO_2 erhaltene Lsg. von 3,5-Dichlor-*p*-diazophenol gibt mit HCl , H_2SO_4 , HBF_4 , HgCl_2 , CdCl_2 u. ZnCl_2 keine Ndd., bildet mit Phenolen Farbstoffe u. ist im Dunkeln bei Zimmertemp. relativ beständig. Die Lsg. von 3,5-Dichlor-*p*-diazophenol aus 3,5-Dichlor-*p*-aminophenol verhält sich ganz analog u. kuppelt sehr energ. mit Phenolen. Mit der Lsg. präpariertes Papier liefert Diazotypien (Negative), die man durch Auswaschen mit W. fixieren kann. (Journ. prakt. Chem. 132. 153—62. Nov. 1931. Stuttgart.)

OSTERTAG.

Ch. Courtot und R. Evain, *Übergang von den Halogendiphenylsulfonen zu den Halogendiphenyl-2-sulfonsäuren*. Wie COURTOT u. LIN (C. 1931. II. 2322) gezeigt haben, entstehen durch Sulfonierung von p,p'-Dihalogenderiv. des Diphenyls ausschließlich m-Sulfonsäuren. Es erfolgt zwar in geringem Maße auch o-Sulfonierung, jedoch unter gleichzeitiger Dehydratisierung zu den halogenierten Diphenylsulfonen. Um zu den o-Sulfonsäuren zu gelangen, geht man am besten vom Benzidin aus, führt dieses in Benzidinsulfon über (vgl. C. 1931. II. 557), ersetzt nach SANDMEYER die NH₂-Gruppen durch Halogen u. öffnet nun den 5-Ring durch Alkalischmelze (vgl. COURTOT u. CHAIX. C. 1931. II. 1566). — Auch die Konst. des Diphenylsulfons selbst wurde nochmals bestätigt.

Versuche. *Diphenylsulfon*, C₁₂H₈O₂S. Benzidin in h. verd. HCl lösen, durch etwas konz. HCl u. Abkühlen das Hydrochlorid fällen, tetrazotieren, in absol. A. gießen, bis zur beendeten Zers. kochen, in viel W. gießen, Nd. mit verd. HCl u. W. waschen, trocknen u. sublimieren. Aus Bzl. Nadeln, F. 232° (korr.). — *2,7-Dichlordiphenylsulfon*, C₁₂H₆O₂Cl₂S. Benzidin wie vorst. tetrazotieren, in Lsg. von CuCl in konz. HCl gießen, auf W.-Bad erhitzen, Nd. mit NH₄OH u. W. waschen usw., schließlich sublimieren. Aus Bzl. oder Eg. Nadeln, F. 295—296° (korr.). — *2,7-Dibromdiphenylsulfon*, C₁₂H₆O₂Br₂S. Benzidin in verd. HBr lösen, mit 48⁰/₁₀ig. HBr fällen, weiter wie vorst. mit CuBr. Aus Eg. Nadeln, F. 312—313° (korr.), ident. mit der von COURTOT u. LIN (l. c.) dargestellten Verb. — Zur Aufspaltung mischt man vorst. beide Verbb. innig mit 4 Teilen NaOH-Pulver, teigt mit etwas W. an, erhitzt die Cl-Verb. auf 190—200°, die Br-Verb. auf 200—210°, bis sich die M. in 2 Schichten trennt, gießt auf eine Porzellanplatte, löst in W., fällt unter Eiskühlung mit konz. HCl, löst den gummosen Nd. in h. verd. NaOH, filtriert u. kühlt ab. Aus W. erhält man weiße Nadeln von *Na-4,4'-Dichlor- u. Na-4,4'-Dibromdiphenyl-2-sulfonat*, C₁₂H₇O₃Cl₂NaS + H₂O u. C₁₂H₇O₃Br₂NaS + H₂O. — Aus diesen Sulfonaten mit PCl₅ bei 130—140°, dann auf Eis: *4,4'-Dichlor- u. 4,4'-Dibromdiphenyl-2-sulfochlorid*, C₁₂H₇O₂Cl₂S u. C₁₂H₇O₂ClBr₂S, aus Eg. rhomb. Platten, FF. 75 u. 123° (korr.). — Daraus mit NH₄OH im Rohr bei 150—160°: *4,4'-Dichlor- u. 4,4'-Dibromdiphenyl-2-sulfamid*, C₁₂H₉O₂NCl₂S u. C₁₂H₉O₂NBr₂S, aus Bzl. Nadeln, F. 155° u. Kryställchen, F. 188°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1555—62. Nov. 1931.)

LINDENBAUM.

Antonino Giacalone, *Kondensationen zwischen Aldehyden und Hydrazonen*. VI. Mitt. *Kondensation von Cuminaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd mit den entsprechenden Phenylhydrazonen*. (V. vgl. C. 1931. II. 3471.) *4,4'-Bis-[(4-isopropylphenyliden)-hydrazino]-4'-isopropyltriphenylmethan*, C₃₂H₃₆N₄ = (CH₃)₂CH·C₆H₄·CH : [C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₄·CH(CH₃)₂]₂, durch Behandeln eines Gemisches von *Cuminaldehyd* u. seines Phenylhydrazons mit verd. H₂SO₄. Gelbe Krystallklümpchen, F. 198° unter Schwärzung. — *4,4'-Bis-[(4-dimethylaminobenzyliden)-hydrazino]-4'-dimethylaminotriphenylmethan*, C₃₆H₄₄N₄ = (CH₃)₂N·C₆H₄·CH : [C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₄·N(CH₃)₂]₂, durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf ein Gemisch von *p-Dimethylaminobenzaldehyd* u. seinem Phenylhydrazon. Gelbe Flocken, F. 220° unter Schwärzung. Färbt sich bei der Oxydation mit Bleiperoxyd intensiv grün. (Gazz. chim. Ital. 61. 826—28. Okt. 1931. Palermo, Univ.)

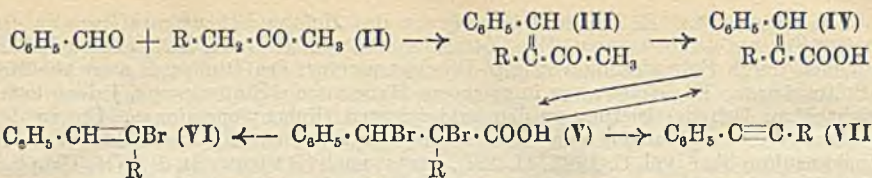
FIEDLER.

M. Nierenstein, *Zur Darstellung des Trimethylgallusaldehyds*. Darst. des Aldehyds durch Red. von 20 g Trimethylgallylchlorid mit H in 70 ccm Xylol bei Ggw. von 8 g 5⁰/₁₀ig. Pd-BaSO₄ u. 2,5 g Aktivator (Herst. durch 5-std. Erhitzen von 13,4 g Chinolin u. 2,3 g S u. Verdünnen mit 50 ccm Xylol). Der App. wird mehrmals mit N gefüllt u. evakuiert, der H wird durch alkal. Pyrogallol, KMnO₄, KOH-Stücke, H₂SO₄ u. Xylol geleitet. Die Rk. dauert bei langsamem H-Einleiten 7 Stdn., Ausbeute 75%. (Journ. prakt. Chem. 132. 200. Nov. 1931.)

OSTERTAG.

Marston Taylor Bogert und David Davidson, *Einige α-Alkylzimtsäuren und ihre Derivate*. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Alkylacetonen (II) in Ggw. von HCl wurden *Methyl-(α-alkyl)-styrylketone* (III) dargestellt, die sich durch NaOCl leicht in *α-Alkylzimtsäuren* (IV) verwandeln ließen. Letztere können über das *Dibromid* (V) mit Na-Acetat in *β-Alkyl-β-bromstyrole* (VI) oder mit alkoh. KOH-Lsg. in *Alkylphenylacetylene* (VII) übergeführt werden. V geht durch KJ leicht in IV über. Da IV *trans*-Konfiguration besitzt (keine Indonbdg. mit H₂SO₄, vgl. STOERMER u. VOHT, C. 1915. II. 143), wird auch III dieselbe zugesprochen. Es wurden *Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- u. n-Amylderiv.* dargestellt. Die Darst. des Isopropylderiv. nach obigem Verf. gelang nicht.

Versuche. *Methyl-(α-alkyl)-styrylketone* (III). Grünlich gelbe Fl. mit viel



schwächerem Blumengeruch als die entsprechenden α -Alkylzimaldehyde. *n*-Propyl, Kp.₁₄ 142—143°; *Oxim*, F. 70°. *n*-Butyl, Kp.₁₅ 155—156°; *Oxim*, F. 61°. *n*-Amyl, Kp.₁₄ 161—162°; *Oxim*, F. 71°. — *Trans*- α -alkylzimtsäuren (IV). *Äthyl*, F. 107°. *n*-Propyl, F. 93°. *n*-Amyl, F. 80°. — α -Alkylzimtsäuredibromide (höher schmelzende Form) (V). *Äthyl*, F. 99—100°. *n*-Propyl, F. 149—150°. *n*-Butyl, F. 109—110°. *n*-Amyl, F. 143—144°. — β -Alkyl- β -bromstyrole (VI). *Äthyl*, Kp.₂₃ 126—128°. *n*-Propyl, Kp.₂₂ 138—140°. *n*-Butyl, Kp.₂₀ 148—150°. *n*-Amyl, Kp.₁₈ 161—162°. — *Alkylphenylacetylene* (VII). Farblose Öle mit einem an Methylheptincarboxat erinnernden Geruch. *n*-Propyl, Kp._{18,5} 102—103°. *n*-Butyl, Kp.₁₈ 119—121°. *n*-Amyl, Kp.₁₅ 126 bis 127°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 334—38. Jan. 1932. New York, Columbia Univ.)

BERSIN.

R. Cornubert, Chr. Borrel und H. Le Bihan, Orientierungserscheinungen bei den Cyclohexanon. V. Existiert eine Umlagerungserscheinung im Verlauf der Alkylierung der Cyclanone nach dem Verfahren von A. Haller? (IV. vgl. C. 1932. I. 383.) Die experimentellen Unters. zur I. Mitt. (C. 1932. I. 381) werden ausführlich beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1381—97. Okt. 1931.)

LINDENBAUM.

R. Cornubert und R. Humeau, Orientierungserscheinungen bei den Cyclohexanon. VI. *Methylierung des inaktiven β -Methylcyclohexanons.* (V. vgl. vorst. Ref.) Enthält das experimentelle Material zum 1. Teil der II. Mitt. Hier werden nur die verbesserten Darst.-Verf. für einige Ketone u. deren Kondensation mit Benzaldehyd wiedergegeben. — β, α' -Dimethylcyclohexanon, C₈H₁₄O. Nach dem Verf. von KÖTZ u. BLENDERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 3704). Gemisch von 20 g β -Methylcyclohexanon u. 25 g Oxalsäureäthylester bei —15° allmählich mit Lsg. von 4 g Na in 80 ccm absol. A. versetzen, nach 2 Stdn. $\frac{3}{4}$ des A. im Vakuum entfernen, 26 g CH₃J zugeben, 2 Stdn. kochen, nach Zusatz von $\frac{3}{4}$ g KOH in 30 ccm W. wieder 1½ Stdn. kochen, mit Dampf dest., Destillat in Ä. aufnehmen. Rohprod. (Kp.₃₀ 80—85°) bei —15° mit HCl sättigen, wodurch das noch vorhandene β -Methylcyclohexanon mit sich selbst kondensiert wird, nach 24 Stdn. mit gesätt. Sodalslg., dann 10%_{ig} alkoh. KOH behandeln u. fraktionieren, Fraktion 85—87° in das *Oxim* (aus A., F. 108—109°) überführen, dieses mit 10%_{ig} H₂SO₄ hydrolysieren. Kp.₂₇ 76—77°, D.¹⁵ 0,9060, n_D¹⁵ = 1,4480, M_D = 37,2 (ber. 37,0). *Semicarbazon*, F. 168—168,5° (korr.). — β, α, α' -Trimethylcyclohexanon, C₉H₁₆O. 1. Aus vorigem wie vorst. Ausbeute gering. 2. Nach dem Verf. von KÖTZ u. SCHÄFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1952; Journ. prakt. Chem. [2] 88 [1913]. 624): *Oxymethylen- β, α' -dimethylcyclohexanon*, C₉H₁₄O₂. 25 g β, α' -Dimethylcyclohexanon mit 8 g NH₂Na in 400 ccm Ä. 8 Stdn. kochen, allmählich 25 g Amylformiat zugeben, nach Stehen über Nacht mit Eiswasser behandeln, wss. Lsg. mit Essigsäure ansäuern, ausäthern. Kp.₁₂ 94—96°. Daraus das Trimethylketon durch Hydrieren in CH₃OH mit PdCl₂; schließlich 2%_{ig} KMnO₄-Lsg. bis zur bleibenden Rotung zugeben. Kp.₂₀ 79 bis 80°, D.²¹ 0,9058, n_D²¹ = 1,4464, M_D = 41,25 (ber. 41,57). — *Tetrahydropryponverb.* des β, α' -Dimethylcyclohexanons, C₂₂H₂₄O₂. Aus je 1 Mol. Keton u. Benzaldehyd mit HCl-Gas wie üblich; Fraktionen 225—280° (20 mm) aus A. fraktioniert kristallisiert. FF. 103—107° u. 133—137°. — *Benzylidenpulenon*, C₁₆H₂₀O. Aus Pulenon, Benzaldehyd u. HCl-Gas bei —15°; nach 48 Stdn. wie üblich. Zunächst das *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₁OCl, aus viel A., F. 106°. Mit alkoh. KOH bei 45° das freie Keton, Krystalle, F. 90°. *Semicarbazon*, C₁₇H₂₃ON₃, F. 158,5—159°. — *Tetrahydropryponverb.* des β, α, α' -Trimethylcyclohexanons, C₂₃H₂₆O₂, aus A. Krystalle, FF. 183—185° u. 192—196°. — Im Verlaufe der Unters. wurde ein Prod. von F. 73° u. der Zus. eines β -Methyl-*o*-[oxybenzyl]-cyclohexanons, C₁₄H₁₈O₂, isoliert. Diese Verb. wurde nach dem Verf. von VORLÄNDER u. KUNZE (C. 1926. II. 2425) darzustellen versucht. Es wurde jedoch ein Prod. von F. 106,5—107° u. der annähernden Zus. C₁₄H₁₈O₂ erhalten, verunreinigt durch wenig Di-[oxybenzyl]-deriv. — *Benzylidenderiv. des inakt. β -Methylcyclohexanons*, C₁₄H₁₆O. Darst. in 5%_{ig} C₂H₅ONa-Lsg. Aus Fraktion 190—215° (25 mm) gelbliche Krystalle, F. 42—43°. Aus Fraktion 250—290° das bekannte Dibenzylidenderiv.,

kanariengelb, F. 118—118,5°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1468—87. Nov. 1931.)

LINDENBAUM.

R. Cornubert und R. Humeau, Orientierungserscheinungen bei den Cyclohexanonen.

VII. *Alkylierung des inaktiven β -Methylcyclohexanons und Methylierung des l-Menthons.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Enthält das experimentelle Material zum Rest der II. Mitt. — β -Methyl- α, α' -dipropylcyclohexanon, $C_{13}H_{24}O$. Durch Hydrieren des β -Methyl- α, α' -diallylcyclohexanons in A. bei 60—70° mit Ni (aus dem Formiat). Kp.₂₃ 130—131°, D.¹⁶ 0,8970, $n_D^{16} = 1,4610$, $M_D = 60,0$ (ber. 60,0). Oxim, C_3H_5Br in Rohr 12 Stdn. bis 110°. — Benzylidenderiv., $C_{20}H_{28}O$. Mit Benzaldehyd u. HCl-Gas, aber mehrmals wiederholt. Fraktionen 150—230° (20 mm) lieferten aus A. Krystalle, F. 83,5—84°. — β -Methyl- α, α' -dipropylcyclohexanon, $C_{13}H_{24}O$. β -Methyl-o-propylcyclohexanon u. Oxal-ester mit CH_3ONa bei —15° kondensiert (vgl. vorst. Ref.), mit C_3H_5Br in Rohr 12 Stdn. auf 140° erhitzt, verseift u. fraktioniert, Fraktion 118—125° (12 mm) wie oben hydriert. Kp.₃₅ 145—147°, $n_D^{16} = 1,4592$ (nicht ganz rein). — Tetrahydropyronverb., $C_{22}H_{34}O_2$. Aus vorigem wie üblich. Aus A. Krystalle, F. 156—157°. — Tetrahydropyronverb. des β -Methyl- α' -propylcyclohexanons, $C_{24}H_{38}O_2$. Fraktion 245—270° (12 mm) lieferte aus A. (fraktioniert) Krystalle von Ff. 127—128° (allmählich steigend auf 142°) u. 88—90°. — *Symm. Methylmenthon*, $C_{11}H_{20}O$. Durch Hydrieren von Oxymethylmenthon (vgl. RÜPE u. GÜBLER, C. 1926. II. 1024) in CH_3OH mit $PdCl_2$. Kp._{12,5} 95 bis 97°, D.¹⁵ 0,9050, $n_D^{15} = 1,4579$, $M_D = 50,65$ (ber. 50,8), $[\alpha]_D = -9,24^\circ$. — Tetrahydropyronverb., $C_{25}H_{30}O_2$, aus A. Krystalle, F. 99—100°. — Durch Chlorieren des Menthons in Ggw. von $CaCO_3$ u. etwas W. wurde unreines Monochlormenthon u. reines Dichlormenthon, $C_{10}H_{16}OCl_2$, F. 64,5—65°, erhalten. — Die Isolierung des *unsymm. Methylmenthons* aus dem Gemisch mit Menthon gelingt auf Grund der verschiedenen Aktivität der CO-Gruppen mit Semicarbazid in k. wss. A., indem man mit einer ungenügenden Menge Reagens zuerst das Menthon entfernt. Methylmenthonsemicarbazon, $C_{12}H_{23}ON_3$, aus A., F. 193—195°. Daraus mit verd. H_2SO_4 das freie Keton, $C_{11}H_{20}O$, Kp.₁₇ 100°, D.^{13,5} 0,9124, $n_D^{13,5} = 1,4618$, $M_D = 50,6$ (ber. 50,8). Reagiert mit Benzaldehyd-HCl träge unter Bldg. des Benzylidenderiv., $C_{18}H_{24}O$, Kp.₁₇ 190—194°, nicht kristallisiert u. auch nicht ganz rein erhalten. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1487 bis 1497. Nov. 1931.)

LINDENBAUM.

R. Cornubert und A. Maurel, Orientierungserscheinungen bei den Cyclohexanonen.

VIII. *Alkylierung und Benzylisierung des Cyclohexanons. Untersuchungen über den Alkylierungsvorgang der Cyclohexanone nach dem Natriumamidverfahren.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Enthält das experimentelle Material zu einem Teil der III. Mitt. — Hydrierung der Diallylcyclohexanongemische (Kp.₁₅ 114—123°) in A. bei 65—70° mit Ni. Die Analyse der Dipropylcyclohexanongemische (Kp.₂₀ 123—126°, $n_D^{16} = 1,4629$) mit Benzaldehyd-HCl ergab: Benzyliden- α, α' -dipropylcyclohexanon, $C_{16}H_{26}O$, aus A. Krystalle, F. 48°. Tetrahydropyronverb. des α, α' -Dipropylcyclohexanons, $C_{26}H_{38}O_2$, aus A. Krystalle, F. 127—127,5°. — Das rohe Benzylallylcyclohexanon (Kp.₁₆ 178—190°) wurde wie oben hydriert u. lieferte ein völlig einheitliches Benzylpropylcyclohexanon. $C_{16}H_{22}O$, Kp.₁₃ 176—179°, D.¹⁷ 1,008, $n_D^{17} = 1,5290$, $M_D = 70,67$ (ber. 70,30). Semicarbazon, $C_{17}H_{25}ON_3$, F. 203°. Mit Benzaldehyd-HCl wurde ein Benzylidenderiv., $C_{23}H_{26}O$, viscose Fl., Kp.₁₄ 257—260°, erhalten. Das Keton ist folglich die α, α' -Verb. Daß das Benzylcyclohexanon durch das Na-Allylcyclohexanon sodiert worden ist. ist deshalb nicht absol. sicher, weil die vom Na-Allylcyclohexanon abdekantierte äth. Lsg. nicht ganz klar war u. sich auch nicht klar filtrieren ließ. — α -Propylcyclohexanon. Durch Hydrieren von Allylcyclohexanon mit Ni. Kp.₂₅ 94—95°, $n_D^{14} = 1,4555$ (vgl. VAVON u. ANZIANI, C. 1928. I. 1181). — α -Propyl- α' -allylcyclohexanon, $C_{12}H_{20}O$. Voriges mit Oxal-ester u. CH_3ONa wie üblich (vgl. vorst. Ref.) kondensiert, mit C_3H_5Br im Rohr 9 Stdn. auf 145—150° erhitzt, mit alkoh. KOH verseift usw. Kp.₁₂ 108—109°. D.¹⁵ 0,9122, $n_D^{15} = 1,4691$, $M_D = 54,96$ (ber. 54,96). — α, α' -Dipropylcyclohexanon. $C_{12}H_{22}O$. Durch Hydrieren des vorigen wie oben. Kp.₁₅ 115—115,5°, D.¹⁴ 0,8955, $n_D^{14} = 1,4581$, $M_D = 55,47$ (ber. 55,43). Tetrahydropyronverb. vgl. oben. — α, α' -Dipropylcyclohexanon, $C_{12}H_{22}O$. Obiges Benzylidenderiv. mit alkoh. KOH gekocht, mit W. gefällt, mit Bzl. ausgezogen, Prod. fraktioniert. Fraktion 110—125° (19 mm) lieferte das Semicarbazon, aus A., F. 177—178°. Daraus mit verd. H_2SO_4 das Keton, Kp.₁₈ 120 bis 121°, D.^{15,5} 0,9086, $n_D^{15,5} = 1,4639$, $M_D = 55,26$ (ber. 55,43), übereinstimmend mit MERWEIN (LIEBIGS Ann. 419 [1919]. 163). — Verss. am Benzyliden- α -methylcyclohexanon haben ergeben, daß für die alkal. Spaltung dieser Benzylidenderiv. A. das beste Lösungsm. ist. In Isoamylalkohol wurde eine nach Kamillen riechende

Fl. von Kp.₂₀ 107—109°, D.¹¹ 0,9201, n_D¹¹ = 1,4798 u. der Zus. C₁₇H₃₀O₂ erhalten, anscheinend gebildet durch Kondensation von 1 Mol. α-Methylcyclohexanon mit 2 Moll. Isovaleraldehyd unter Austritt von 1 H₂O. — Die Vorschrift von MERLING u. JACOBI (LIEBIGS Ann. 278 [1894]. 11) für die Darst. des *Allylbromids* gab nur 37% Ausbeute u. wurde wie folgt verbessert: In 100 g Allylalkohol bei unter 0° u. unter Röhren HBr einleiten, bis die Gewichtszunahme 145—155 g beträgt, 12—15 Stdn. stehen lassen, 2 Stdn. kochen, weiter nach Vorschrift. Ausbeute 80—85%. — Benzylisierung des Cyclohexanons: 1. Aus der Hauptfraktion 162—172° (15 mm) ein Semicarbazon von F. 170—171° (aus A.) u. aus diesem mit 10%/ig. H₂SO₄ reines α-Benzylcyclohexanon, F. 30°, Kp.₂₀ 167—168°, D.²³ 1,0298, n_D²³ = 1,5342, M_D = 56,75 (ber. 56,45). Mit Benzaldehyd in CH₃ONa-Lsg. oder besser mit HCl-Gas das *Benzylidenderiv.*, C₂₀H₂₀O, F. 75—76°, Kp.₂₅ 267°. Daraus durch Hydrieren wie oben α,α'-Dibenzylcyclohexanon, F. 121°. — 2. Aus dem Dest.-Rückstand durch Fraktionieren u. Oximieren α,α'-Dibenzylcyclohexanonoxim, C₂₀H₂₃ON, F. 121°, u. Benzylcyclohexylidencyclohexanonoxim, C₁₉H₂₅ON, F. 198—199°. Ersteres ist durch längeres Kochen mit 10%/ig. H₂SO₄, letzteres auf keine Weise hydrolysierbar. — α,α'-Dibenzylcyclohexanon, C₂₀H₂₂O, F. 53—54°. — *Benzylidenderiv.*, C₂₇H₂₆O, F. 105—106°. Daraus durch Hydrieren ein Prod. von F. 57—58° (aus A.) u. der Zus. 8 C₂₇H₂₆O, C₂H₅OH. Ob ein Tribenzylcyclohexanon vorliegt, ist noch unsicher. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1498—1515. Nov. 1931.) LINDENBAUM.

R. Cornubert und A. Maurel, Orientierungserscheinungen bei den Cyclohexanonen.

IX. *Methylierung des β,α-Dimethylcyclohexanons.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Enthält das experimentelle Material zu einem weiteren Teil der III. Mitt. — Die Darst. des β,α-Dimethylcyclohexanons erfolgte nach RABE u. RAHM (LIEBIGS Ann. 332 [1904]. 1; Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 969), ferner KÖTZ u. Mitarbeitern (LIEBIGS Ann. 400 [1913]. 72) mit gewissen Verbesserungen; es muß auf das Original verwiesen werden. Das rohe Keton, welches etwas β-Methylcyclohexanon enthielt, wurde über das Semicarbazon (F. 202—203°) gereinigt u. zeigte Kp.₂₄ 78°, D.²⁰ 0,9159, n_D²⁰ = 1,4505, M_D = 37,0 (ber. 36,95). — Die Einführung eines CH₃ in α' beim β-Methyl-, β,α- u. β,α'-Dimethylcyclohexanon erhöht den Kp. um ca. 4°; die Einführung eines CH₃ in α beim β-Methyl- u. β,α'-Dimethylcyclohexanon erhöht dagegen den Kp. um ca. 10°. — Das Methylierungsprod. des β,α-Dimethylcyclohexanons zeigte nach Behandlung mit Disulfidlg. Kp.₁₇ 79—81° u. wurde wieder nach dem Benzaldehyd-HCl-Verf. analysiert. Erhalten: *Benzyliden-β,α,α'-trimethylcyclohexanon*, C₁₀H₂₀O, aus A. gelbliche Krystalle, F. 85—86°. *Tetrahydropyryronverb. des β,α,α'-Trimethylcyclohexanons*, C₂₃H₂₆O₂, aus A. Krystalle, Ff. 168—169°, 190—192° u. 184—185° (vgl. VI. Mitt.). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1515—23. Nov. 1931.) LINDENBAUM.

R. Cornubert und A. Maurel, Orientierungserscheinungen bei den Cyclohexanonen.

X. *Methylierung des γ,α-Dimethylcyclohexanons.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Enthält das experimentelle Material zum Rest der III. Mitt. — Das schon bekannte γ,α-Dimethylcyclohexanon wurde zuerst nach den Verf. von KÖTZ u. Mitarbeitern aus γ-Methylcyclohexanon dargestellt (vgl. dazu VI. Mitt.). Da aber die Ausbeuten unbefriedigend waren, wurde das HALLERSche Verf. benutzt. γ-Methylcyclohexanon wurde in Ä. mit NH₂Na umgesetzt, mit (CH₃)₂SO₂ methyliert, Rohprod. zur Entfernung des Ausgangsketons mit HCl-Gas behandelt (vgl. VI. Mitt.), in das Oxim (aus A., F. 98—99°) übergeführt, dieses mit verd. H₂SO₄ hydrolysiert. Kp.₁₆ 70—71°, D.^{15,5} 0,9100, n_D^{15,5} = 1,4493, M_D = 37,15 (ber. 37,0). — Das Methylierungsprod. vorst. Ketons zeigte nach Behandlung mit NaHSO₃-Lsg. Kp.₁₆ 74—76° u. wurde wieder nach dem Benzaldehyd-HCl-Verf. analysiert. Erhalten: *Benzyliden-γ,α,α'-trimethylcyclohexanon*, C₁₆H₂₀O, aus A. Krystalle, F. 91—92°. *Tetrahydropyryronverb. des γ,α,α'-Trimethylcyclohexanons*, C₂₃H₂₆O₂, aus A. Krystalle, F. 203°. — Die Kondensation des γ,α-Dimethylcyclohexanons mit Benzaldehyd-HCl ergab kein kristallisiertes Prod. — Zur Synthese des γ,α,α'-Ketons wurde nach dem Verf. von KÖTZ u. SCHÄFFER (hierzu vgl. VI. Mitt.) γ,α-Dimethylcyclohexanon übergeführt in Oxymethylen-γ,α-dimethylcyclohexanon, C₉H₁₄O₂, Kp.₁₇ 102,5—104°. Die Hydrierung desselben mit PdCl₂ machte unerwartete Schwierigkeiten u. lieferte daher ein nicht ganz reines γ,α,α'-Trimethylcyclohexanon, Kp.₂₃ 85—87°, D.¹⁰ 0,902, n_D¹⁰ = 1,449. *Semicarbazon*, C₁₀H₁₉ON₃, F. 222°. *Tetrahydropyryronverb.*, aus A., F. 203°, ident. mit der obigen; ein in sd. A. unl. Teil zeigte F. 206—207°, gab aber mit ersterem keine F.-Depression. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1523—28. Nov. 1931. Nancy, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

L. Palfray, Über die Identifizierung der Oxybenzylcampholsäure. Kurzes Ref.

(mit A. Haller) nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1924. II. 643. Experimentell ist nachzutragen: *Dibenzoylcampher* wurde zuerst nach FORSTER dargestellt, jedoch unter Ersatz des Na durch NH_2Na . Ausbeute 33%. Ein Vers., durch Anwendung von nur 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ Monobenzoylcampher zu erhalten, ergab ebenfalls nur Dibenzoylcampher, u. zwar 63%. Die Isolierung wurde vereinfacht: mit W. gewaschen, Toluol u. meisten Campher abdest., Rest des letzteren mit etwas A. entfernt. Aus obigem Vers. folgt, daß sich gleich Dinatriumcampher (Enolform) bildet. Aber es gelingt schwer, den Campher mit 2 Moll. NH_2Na völlig umzusetzen; die NH_3 -Entw. wird immer langsamer. — *Monobenzoylcampher* (Enolform). Dibenzoylcampher mit überschüssigem KOH in ca. 60-grädigem A. bis zur Lsg. auf W.-Bad erhitzen, A. verdampfen, mit HCl fällen, Benzoesäure mit NaHCO_3 entfernen. — Überführung in *Benzoylcamphorsäure* am besten mit konz. HCl u. etwas Eg. bei 200—220° (über 10 Stdn.). *Semicarbazon*, Zers. ab 195°, F. 219—220° (korr.). — Vf. hat die Bezeichnung Phenyl-oxihomocamphorsäure in *Oxybenzylcamphorsäure* geändert. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1529—40. Nov. 1931. Paris, Inst. cathol.) LINDENBAUM.

L. Mascarelli und D. Gatti, Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls und seiner Derivate. VIII. Mitt. Neue 2,2'-disubstituierte Derivate des Diphenyls. (Gazz. chim. Ital. 61. 782—97. — C. 1932. I. 383.) FIEDLER.

D. Iwanow und J. Popow, Spaltung der β -Oxysäuren. Ein Darstellungsverfahren für Desoxybenzoin. IWANOW u. SPASSOW (C. 1931. II. 51. 52) haben β -Oxysäuren vom Typus I u. II synthetisiert. Die Konst. derselben konnte noch auf einem anderen, gleichsam analyt. Wege bewiesen werden. Die Säuren werden nämlich durch sd. verd. Lauge leicht u. quantitativ in die Ketone $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$ bzw. $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$ u. die Säuren $\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ gespalten. Ohne überschüssiges Alkali zers. sich die Salze der Säuren auch bei langem Kochen nicht. Die Rk. kann als Darst.-Verf. für gewisse Desoxybenzoin von Nutzen sein.



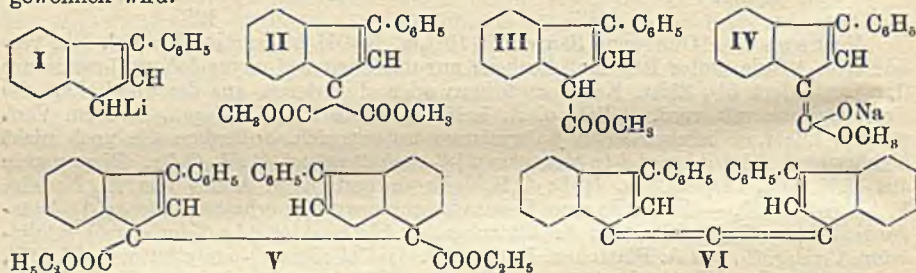
Versuche. Gewogene Säure mit 10%_{ig}. NaOH bis zur stark alkal. Rk. versetzen u. 1 Stde. unter Rückfluß kochen; nur die Phenyl-[1-oxycyclohexyl]-essigsäure (l. c.) erfordert 5½ Stdn. Keton ausäthern oder abfiltrieren, aus der alkal. Lsg. die Arylessigsäure mit verd. H_2SO_4 u. Ä. isolieren, beide Prodd. wiegen. — Dem Verf. wurden alle l. c. beschriebenen β -Oxysäuren unterworfen, außerdem die noch nicht beschriebene 1,3-Diphenyl-2-[p-bromphenyl]-2-oxylbuttersäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br}$. Diese wurde aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{MgCl}$ u. (p)Br· $\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ dargestellt u. bildet aus A. Nadeln, F. 172,5—173,5°. — Folgende neue Desoxybenzoin wurden erhalten: Benzyl-[p-bromphenyl]-keton, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OBr}$, aus A. Blättchen, F. 113,5—115°. [p-Chlorbenzyl]-m-tolylketon, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OCl}$, aus A. Blättchen, F. 88—89°. [p-Chlorbenzyl]-p-tolylketon, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OCl}$, aus A. Blättchen, F. 112,5—114°. [p-Chlorbenzyl]-[p-bromphenyl]-keton, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OClBr}$, aus A. Nadeln, F. 126—127°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1547—51. Nov. 1931. Sofia, Univ.) LINDENBAUM.

G. Albert Hill und Samuel Susselman, Ein Reduktionsprodukt des Benzalpinakolons. (Vgl. C. 1930. I. 1783.) Die von HILL, SPEAR u. LACHOWICZ (C. 1923. III. 1265) als β -Phenäthyl-tert.-butylcarbinol angesehene Verb. vom F. 142° ist durch Red. von Benzalpinakolon mit Al-Amalgam in größerer Menge dargestellt worden. Sie schm. in reinem Zustand bei 147° u. ist ein Stereoisomeres des bei dieser Red. ebenfalls auftretenden 2,2,9,9-Tetramethyl-5,6-diphenyldecandions-(3,8) (F. 208°); wie dieses bildet sie kein Oxim oder Phenylhydrazon, reagiert aber mit 2 Mol $\text{CH}_2\cdot\text{MgJ}$ (unter Entw. von 0,8 Mol CH_4). Die frühere irrtümliche Formulierung ist durch eine falsche Mol.-Gew.-Best. verursacht worden. Verss., die beiden Diketone F. 147° u. F. 208° durch Alkalien ineinander umzuwandeln, waren erfolglos. Ebenso gelang es nicht, sie mit Al-Amalgam weiter zu reduzieren. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4424—28. Dez. 1931. Middletown [Connect.], Wesleyan Univ.) OSTERTAG.

S. Avery und M. J. Hall, Isomere α -Phenyl- β -p-tolyl- δ -ketonsäuren. In Fortführung der vor kurzem (C. 1930. II. 3280) publizierten Unters. erhielten Vff. auch die niedriger schmelzende α,β -Diphenyl- γ -trimethylacetylbuttersäure, aus verd. A. Nadeln, F. 179—180°, in reiner Form. Die Ausbeute beträgt 10% der höherschmelzenden Säure. Mit Brucein u. Strychnin gab keines der Isomeren kristalline Salze, die eine Zerlegung in Antipoden erlaubt hätten. Es werden einige analoge neue Verbb. beschrieben: α -Phenyl- β,γ -tolyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3$, aus Eg. Nadeln, F. 250 bis

251°. Entsteht aus dem *Methylester*, $C_{25}H_{21}O_3$, aus Methanol Nadeln, F. 162°, dem *Athylester*, $C_{26}H_{23}O_3$, aus A. Nadeln, F. 145—146°, oder dem *Nitril*, $C_{24}H_{21}ON$, aus A. Prismen, F. 130°, durch Verseifen; die drei Derivv. erhält man aus p-Methylbenzylacetophenon mit den Estern bzw. dem Nitril der Phenyllessigsäure u. Na-Methylat. — *p-Methylbenzalpinakolin*, $C_{14}H_{15}O$. Aus p-Tolylaldehyd u. Pinakolin. Aus 95%_{ig}. A. Prismen, F. 83,4°. — *Hochschmelzende α -Phenyl-1-p-tolyl- γ -trimethylacetylbuttersäure*, $C_{22}H_{26}O_3$. Darst. wie oben; aus A. Nadeln, F. 215—216°. *Methylester*, $C_{23}H_{28}O_3$, aus Methanol Nadeln, F. 139—140°. *Athylester*, $C_{24}H_{30}O_3$, aus A. Nadeln, F. 132—133°. — *Niedrigschmelzende α -Phenyl- β -p-tolyl- γ -trimethylacetylbuttersäure*, $C_{22}H_{26}O_3$. Aus A. Prismen, F. 198—199°. *Nitril*, $C_{22}H_{25}ON$. Aus Lg. Prismen, F. 128—129°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4350—53. Dez. 1931. Lincoln, Nebraska, Univ.) BERGMANN.

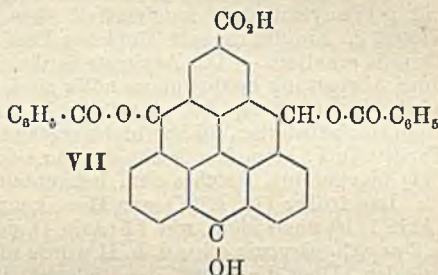
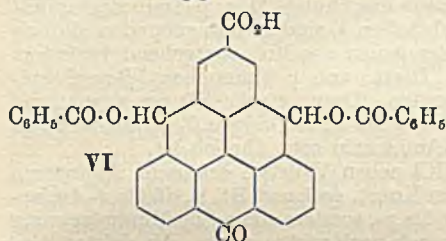
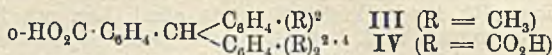
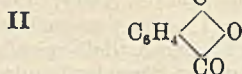
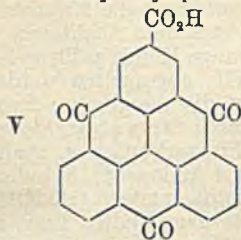
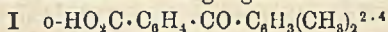
Ottile Blum-Bergmann, Über einen Fall von *cis-trans-Isomerie* in der *Hydrindereihe*. Die Feststellung (C. 1931. I. 610), daß 3-Phenylindenlithium-(1) (I) mit Chlorkohlensäuremethylester den Dicarbonsäureester II liefert, war dahin gedeutet worden, daß der intermediär gebildete Ester III mit I 3-Phenylinden u. das Enolat IV liefert, das mit Chlorkohlensäuremethylester normal II gibt. Diese Deutung wird durch folgende Beobachtungen gestützt: 1. I u. Kohlensäuredimethylester ergeben miteinander den Monoester III, der vom Triphenylmethylnatrium in sein Enolat IV übergeführt wird. Dessen Rk. mit Chlorkohlensäuremethylester liefert II. 2. Das Umsetzungsprod. aus Kohlensäuredimethylester u. I enthält tatsächlich das Enolat IV des Monoesters III (neben 3-Phenylinden), da weitere Einw. von Chlorkohlensäuremethylester II ergab. — Hydrierung von III führt zu einem kristallisierten 3-Phenylhydrinden-1-carbonsäuremethylester, während früher auf anderem Wege ein fl. Prod. erhalten worden war. Die Prodd. sind isomer: Das fl. wird durch Na-Methylat nach der Methode von HÜCKEL u. GOTH (C. 1925. I. 1491) in das feste übergeführt. Na-Äthylat wirkt umesternd: es entsteht der 3-Phenylhydrinden-1-carbonsäureäthylester, der auch durch Einw. von Kohlensäureäthylester auf I u. anschließende Hydrierung gewonnen wird.



Versuche. 3-Phenylinden-1-carbonsäuremethylester, $C_{17}H_{14}O_2$ (III). Aus I mit Kohlensäuredimethylester neben 3-Phenylinden. Aus Bzn. oder A. Prismen, F. 93 bis 94°. — *Fester 3-Phenylhydrinden-1-carbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{16}O_2$. Aus dem vorigen durch katalyt. Hydrierung in Propylalkohol oder aus dem fl. Isomeren (Kp.₁₀ 197 bis 198°) durch halbstündiges Erwärmen mit CH_3ONa -Lsg. Aus A. oder PAe. prismat. Nadeln, F. 77—78°. — *3-Phenylhydrinden-1-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{16}O_2$. Aus III mit Na-Äthylat (2 $\frac{1}{2}$ Stdn.; 100°). Aus A. sechseckige Prismen, F. 69—70°. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Hydrierung des aus I u. Kohlensäureäthylester erhaltenen 3-Phenylinden-1-carbonsäureäthylesters, der nicht rein dargestellt wurde (Kp.₁₀ 200 bis 205°). Neben letzterem u. 3-Phenylinden entstanden bei besagter Rk.: 3,3'-Diphenyl-1,1'-dicarbonsäureäthylester, $C_{36}H_{30}O_4$ (V), aus Eg. oder Propylalkohol. F. 166—167°, dissoziiert in sd. Naphthalin in rosarote Radikale (vgl. SCHLENK, HILLEMANN u. RODLOFF, C. 1931. II. 1415, u. zur Bldg. SCHLENK u. BERGMANN, C. 1928. II. 654). — *Bis(3-phenylindenyl)-methan*, $C_{31}H_{20}$ (VI), aus Methyläthylketon tiefrote Prismen, F. 205/206° (zur Bldg. vgl. O. BLUM-BERGMANN, C. 1931. I. 610). (LIEBIGS Ann. 492. 277—83. 18/1. 1932. Berlin, Univ.) BERGMANN.

Richard Weiss und Fritz Müller, Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. VI. Trimethyltriphenylmethantriketon-4-carbonsäure und ihre Reduktion. (V. vgl. C. 1930. I. 68.) Es wurde früher festgestellt, daß Trimethyltriphenylmethantriketon-dicarbonsäuren durch Zn u. Alkali zu hellfarbigen Prodd. reduziert werden, die an der Luft wieder die Ausgangsmaterialien zurückliefern. In

diesen Verbb. liegen wohl sek. Alkohole vor. Zur Unters. dieser Rk. hielten Vff. eine Monocarbonsäure für geeigneter als die früher verwendeten Dicarbonsäuren u. stellten

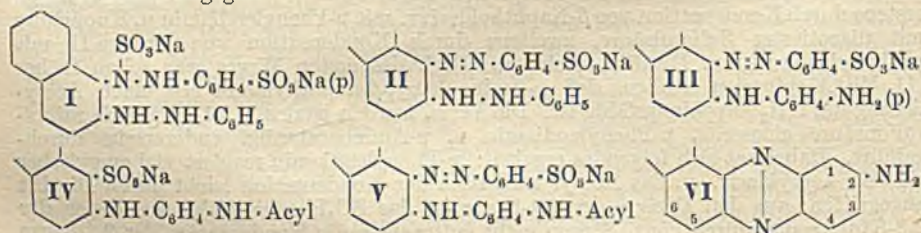


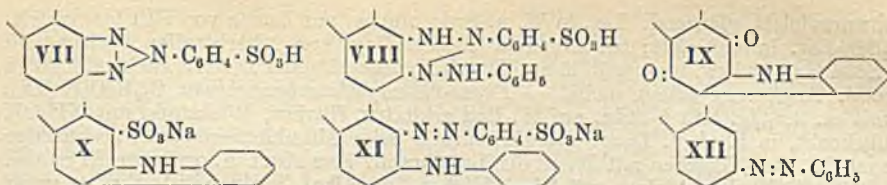
zu diesem Zweck die Säure V aus I über die Stufen II, III u. IV dar. Diese Säure zeigt gegen Red.-Mittel das oben angegebene Verh. Es konnte festgestellt werden, daß 2 CO-Gruppen zu sek. OH-Gruppen reduziert werden; das Red.-Prod. gibt ein Dibenzoat, dem mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit Formel VI oder VII zugeschrieben werden kann. — *m*-Xylol-*o*-tolylphthalid, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (II), aus I u. $o\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{MgBr}$. Krystalle aus Eg., F. 185°. L. in H_2SO_4 , rot. Gibt mit Na-Amalgam u. A. auf dem Wasserbad 2,4,2'-Trimethyltriphenylmethan-2''-carbonsäure (*m*-Xylol-*o*-toluolphthalin), $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (III), Blättchen aus Eg., F. 222—223°. Methylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$, mit Diazomethan in A. Blättchen aus Methanol. F. 73—75°. — Tripheylmethan-2,4,2',2''-tetracarbonsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (IV), aus III u. KMnO_4 in Sodalsg. auf dem Wasserbad. W.-haltige Blättchen aus verd. A., F. 144°. Tetramethylester, $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8$, Krystalle aus Methanol, F. 126°. — Trimethyltriphenylmethantriketon-4-carbonsäure (V), durch Erwärmen von IV mit konz. H_2SO_4 . Dunkelblau, amorph. $\text{NH}_4\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5$, Nadeln. Gibt bei der Red. mit Zn-Staub u. 10%/ig. NaOH in H-Atmosphäre u. nachfolgenden Benzoylierung Trimethyltriphenylmethantriketon-4-dibenzoyloxy-carbonsäure, $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (VI oder VII), gelbbraune Prismen aus Anisol, zers. sich beim Erhitzen unter Blaufärbung. (Monatsh. Chem. 59. 128—35. Jan. 1932. Wien, Univ.) OSTERTAG.

Hans Th. Bucherer und Max Rauch, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 14. Mitt. Über Umlagerungen von Azofarbstoffen, insbesondere über die Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe. (13. vgl. C. 1929. I. 2179.) Vff. haben die Unters. der früher (11. Mitt., C. 1926. I. 677) dargestellten Verbb. I (Gelb 4) u. II (Rot 1) wieder aufgenommen. II hatte mit konz. HCl ein Aminonaphthophenazin u. einen sodalöslichen Farbstoff (Violett 1) geliefert, in welchem das durch p-Semidinumlagerung gebildete III vermutet worden war. Dem widersprach aber, daß sich der Farbstoff nicht in ein Azin überführen ließ. Vff. haben daher festzustellen versucht, ob die p-Aminophenyl- β -naphthylaminazofarbstoffe mit Säuren anders reagieren als die NH_2 -freien Farbstoffe. Solche Farbstoffe konnten erstens durch Kondensation von β -Naphtholderivv. mit p-Phenylendiamin u. Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure, zweitens durch Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin u. Disulfit entstehen. Bzgl. des ersten Weges war schon früher (11. Mitt.) gefunden worden, daß p-Aminophenyl- β -naphthylamin erst nach Acetylierung des NH_2 kupplungsfähig ist. Die Verss. wurden jetzt mit 2,1- u. 2,8-Naphtholsulfonsäure einerseits, p-Phenylendiamin u. p-Aminoacetanilid andererseits durchgeführt. Dabei hat sich folgendes ergeben: p-Phenylendiamin reagiert viel energischer als sein Acetylderiv., u. das Acetyl wird nach der Kondensation leicht durch Disulfit angegriffen; aus den Derivv. der 2,1-Säure ist das SO_3H sehr leicht, aus denen der 2,8-Säure selbst durch konz. Säuren nicht entfernbar; die Kondensation der 2,1-Säure

mit p-Aminoacetanilid verläuft sehr unvollständig. Als bester Weg ergab sich somit die Kondensation der 2,1-Säure mit p-Phenylendiamin u. nachfolgender Acylierung des NH_2 . Die so gebildeten Verb. IV kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure unter Verdrängung des SO_3Na u. Bldg. der Farbstoffe V, u. zwar erfordert die Kuppelung in der Reihenfolge Acyl = Acetyl, Benzoyl, p-Toluolsulfonyl steigende Aciditäten. — Die schon früher (11. Mitt.) versuchte Kondensation von Orange II mit p-Phenylendiamin u. Disulfit ergab, daß reichlich Sulfanilsäure u. NH_3 abgespalten werden. Offenbar wirkt das p-Phenylendiamin reduktiv spaltend auf die Azogruppe; ferner scheint Indaminbildg. u. Sulfonierung einzutreten. Denn das durch Säure abgeschiedene blaue Rk.-Prod. (Violett 2) ist in alk. Lsg. mit Hydrosulfit verküppbar u. spaltet schon mit sd. verd. Lauge NH_3 ab. Zum Vergleich wurde 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure, welche durch längeres Kochen von Orange II mit Disulfit entsteht (13. Mitt.), mit p-Phenylendiamin kondensiert, aber das Rk.-Prod. zeigte ganz andere Eigg. als Violett 2. Ein diesem sehr ähnliches Prod. wurde aus Orange II u. p-Aminoacetanilid-Disulfit erhalten. — Die Acylreste in den Farbstoffen V sind so fest gebunden, daß zu ihrer Abspaltung Bedingungen nötig sind, unter denen das Mol. weitgehend verändert wird. Demnach ist das ursprüngliche Ziel, Darst. von p-Aminophenyl- β -naphthylaminoazofarbstoffen, bisher nicht erreicht worden. Durch starke Säuren werden die Farbstoffe V, besonders leicht das Acetylderiv., glatt in 2-Amino- α,β -naphthophenazin (VI) übergeführt, welches dem bekannten 3-Aminoazin sehr ähnlich ist.

Das früher (11. Mitt.) aus II u. konz. HCl neben Violett 1 erhaltene Aminoazin (Azin 1) ist nicht ident. mit VI (Azin 4), dessen Konst. gesichert ist, u. dürfte 4-Amino- α,β -naphthophenazin sein; d. h. II würde nicht die p-, sondern die o-Semidinunlagerung erleiden. Über die Konst. des Violetts 1 läßt sich noch nichts sagen. Als drittes Rk.-Prod., welches bei längerem Kochen von II mit verd. HCl zum Hauptprod. wird, entsteht die früher (11. Mitt.) auf anderem Wege erhaltene Phenylpseudoazimidulfonsäure VII, gebildet aus II durch Abspaltung von Anilin; es wird jedoch auch NH_3 abgespalten. Bemerkenswert ist, daß sich keine Azimidbase (diese vgl. 11. Mitt.), sondern nur ihre Sulfonsäure bildet; anscheinend wird II durch HCl zuerst in VIII umgelagert. — Durch Einw. von Mineralsäure auf I entsteht je nach den Bedingungen nur eine oder neben dieser noch eine zweite Verb. Letztere ist der weiter unten beschriebene Carbazolazofarbstoff XI. Erstere ist das von GRAEBE u. KNECHT (LIEBIGS Ann. 202 [1880]. 13) dargestellte Naphthocarbazolchinon (IX) u. wurde auch aus dem Disulfitadditionsprod. des synthetisierten XI mit HCl erhalten. Die Bldg. von IX aus I durchläuft wahrscheinlich folgende Stufen: Carbazolbildg., Abspaltung von Disulfit, Bldg. eines o-Chinonimidderiv. unter Bindungswechsel, Abspaltung von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, schließlich Übergang zum α -Naphthochinon. — Der Azofarbstoff XI wurde aus dem nach BUCHERER u. SONNENBURG (Journ. prakt. Chem. [2] 81 [1910]. 14) dargestellten Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonat (X) mit diazotierter Sulfanilsäure erhalten, also wieder unter Verdrängung des SO_3Na . — Bei der Nacharbeitung der Kondensation von 2,1-Naphtholsulfonsäure mit Phenylhydrazin u. Disulfit nach BUCHERER u. SONNENBURG (l. c.) wurde gefunden, daß sich das Pheno-2,1-naphthocarbazol u. X schon völlig im disulfit. Rk.-Gemisch abscheiden, u. zwar nicht als N-Sulfonsäuren, sondern als freie Carbazole. Aus dem Filtrat fällt Alkali einen weißen Nd., der sich beim Erhitzen tief gelb färbt. Daraus ließen sich das noch unbekannte Benzolazo- β -naphthalin (XII) u. dessen 1-Na-Sulfonat isolieren. Obiger weißer Nd. besteht wohl aus den Hydrazo-N-sulfonaten mit der Gruppe $-\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Genannte Azoverb. sind Zwischenprodd., denn das Sulfonat ging bei längerem Kochen mit Disulfit quantitativ in ein Gemisch von Pheno-2,1-naphthocarbazol u. X über; als Zwischenprod. ist das Hydrazo-N-sulfonat anzunehmen. XII selbst wurde von Disulfit nicht merklich angegriffen.



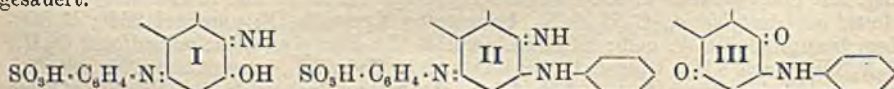


Versuche. *p*-Aminophenyl- β -naphthylamin-8-sulfonsäure, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$. Na-2,8-Naphtholsulfonat mit *p*-Phenylendiamin u. 32 $\frac{1}{2}$ o/g. Disulfitslg. 5 Stdn. gekocht, Nd. mehrmals in Soda gel., mit Hydrosulfit entfärbt, mit HCl gefällt. Grau, amorph, diazotierbar, nicht kuppelnd. — Acetylderiv., $C_{18}H_{16}O_4N_2S$. Ebenso mit *p*-Aminoacetanilid (10 Stdn.). Das Acetyl wird bei der Darst. teilweise abgespalten. — *p*-Aminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$. Aus Na-2,1-Naphtholsulfonat. Reinigung aus Soda + Essigsäure. Nadeln, diazotierbar, nicht kuppelnd. Das SO_3H wird durch sd. ca. 7 $\frac{1}{2}$ o/g. HCl in wenigen Min. abgespalten. — Di-Na-Salz der *p*-Oxy-m-carboxyphenyl- β -naphthylamin-1-sulfonsäure, $C_{17}H_{11}O_6NSNa_2$. Mit 5-Aminosalicylsäure. Reinigung durch Aussalzen. Tafelchen, nicht kuppelnd. — Na-*p*-Acetaminophenyl- β -naphthylamin-1-sulfonat, $C_{18}H_{15}O_4N_2SNa$ (nach IV). Aus vorvoriger in Sodalsg. mit Acetanhydrid bei ca. 60° (immer alkal.). Reinigung durch Aussalzen. Kuppelt energ. mit (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$ zu wl. violetterm Farbstoff. — Na-*p*-[*p'*-Toluolsulfamino]-phenyl- β -naphthylamin-1-sulfonat, $C_{22}H_{19}O_5N_2S_2Na$ (nach IV). Ebenso mit *p*-Toluolsulfochlorid, schließlich gekocht. Aus W. balkenförmige Krystalle. Das Acyl wird durch k. konz. H_2SO_4 nicht abgespalten. — Farbstoff $C_{24}H_{19}O_4N_4SNa$ (V, Acetylderiv.). Vorvoriges in W. gel., mit Essigsäure angesäuert, trockene diazotierte Sulfonsäure eingeleitet u. ausgesalzen. Reinigung aus Sodalsg. + NaCl. Fast schwarz, ll. in W., mit Säuren blauviolett. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett. Wird durch Kochen mit Hydrosulfit oder Disulfid zers. — Farbstoff $C_{25}H_{23}O_5N_4S_2Na$ (V, *p*-Toluolsulfonylderiv.). Ebenso aus vorvorigem, aber mit HCl statt Essigsäure u. bei ca. 40°. Blaustichig rot, sonst wie voriger. — Kondensation von Na-2,1-Naphtholsulfonat mit Phenylhydrazin u. Disulfid nach BUCHERER u. SONNENBURG (l. c.). Nd. mit NaCl gewaschen, mit Ä. ausgezogen. Aus der äth. Lsg. Pheno-2,1-naphthocarbazol, aus Ä., F. 134°. In Ä. unl. Teil lieferte aus W. Na-Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonat, $C_{18}H_{10}O_3NSNa$ (X), Blättchen. Filtrat von obigem Nd. stark alkalisiert (weißer Nd.), auf ca. 80° erwärmt, jetzt tief gelbes Prod. mit Ä. ausgezogen. Gel. Teil war Benzolazo- β -naphthalin, $C_{16}H_{12}N_2$ (XII), aus 70 $\frac{1}{2}$ o/g. Ä. rötlichgelbe Nadelchen, F. 84°, sehr beständig gegen sd. Disulfitslg.; H_2SO_4 -Lsg. rotgelb. Der in Ä. unl. Teil lieferte nach Umfällen aus W. + NaCl Na-Benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonat, $C_{16}H_{11}O_3N_2SNa$, aus absol. Ä. gelbrote Stäbchen; H_2SO_4 -Lsg. rotgelb. — Farbstoff $C_{22}H_{14}O_3N_3SNa$ (XI). X mit etwas Na-Acetat in l. W. gel., nach Abkühlen mit HCl angesäuert (Kongo), trockene diazotierte Sulfonsäure eingeleitet, bis auf 60° erwärmt, Prod. aus W. + NaCl umgefällt. Ziegelrot. Lsg. in NH_4OH orangerot, auf Zusatz von Säure blau. Die freie Farbstoffsäure bildet braunrote Krystalle mit starkem Oberflächenglanz. H_2SO_4 -Lsg. blauviolett. Mit alkal. Hydrosulfit gelbes Prod. Gegen Disulfid recht beständig; erst nach Zusatz von etwas Pyridin u. längerem Kochen Lsg., daraus mit sd. HCl neben unverändertem Farbstoff etwas IX. — 2-Amino- α,β -naphthophenazin, $C_{16}H_{11}N_3$ (VI). Acetylfarbstoff V in ca. 30 Teilen 80 $\frac{1}{2}$ o/g. H_2SO_4 3 Stdn. auf 70° erwärmt, in W. gegossen, mit NH_4OH übersätt., aufgeköcht, Nd. h. abfiltriert. Aus Bzl. rechteckige, goldglänzende Krystalle, F. 302°, wl. mit schwach gelber Fluorescenz. Lsg. in konz. H_2SO_4 braunviolett, in konz. HCl gelb, auf Zusatz von W. rotviolett. Acetylderiv., $C_{18}H_{13}ON_3$, aus Acetanhydrid hellgelbe Nadeln, F. 292°. — 4(?)-Amino- α,β -naphthophenazin, $C_{16}H_{11}N_3$. II mit konz. HCl 2 Tage stehen gelassen, ohne Zusatz von W. filtriert (Rückstand vgl. unten), Lsg. mit Soda gefällt. F. 156°; weitere Eig. vgl. 11. Mitt. Mit h. Acetanhydrid das Acetat des Acetylderiv., $C_{20}H_{17}O_3N_3$, braungelbe Krystalle, F. unscharf 224°; H_2SO_4 -Lsg. braunrot, mit W. gelb; HCl-Lsg. gelb. — Na-Phenylpseudoazimidisulfonat $C_{16}H_{10}O_3N_3SNa$ (nach VII). Obigen HCl-Rückstand in Soda gel., ausgesalzen, Nd. mit Bzl. ausgezogen, bis dieses fast farblos blieb, Rückstand mehrmals aus W. + NaCl bei ca. 40° umgefällt. Der leicht aussalzbare, farblose Teil war genanntes Na-Salz u. wurde aus NaCl-haltigem W. umkrystallisiert. VII entsteht in größerer Menge bei 20-std. Kochen von II mit 3 $\frac{1}{2}$ o/g. HCl. — Der schwer aussalzbare, stark gefärbte Teil, Violett I, wurde nach mehrfachem Umfällen in die Farbstoffsäure, $C_{14}H_{31}O_6N_7S_2$ (?), übergeführt.

Schwarzviolett, glänzend. Lsg. in W. u. Soda orange, auf Zusatz von HCl blauviolett. H_2SO_4 -Lsg. braunviolett; bei längerem Stehen Bldg. von 2 Farbstoffen, welche sich in Soda blaurot bzw. braungelb lösen. Durch Hydrosulfit oder Disulfit Red. zu helleren Prodd. Acylierung gelang nicht. — *Pheno-2,3-naphthocarbazolchinon*, $C_{16}H_8O_2N$ (IX). I mit ca. 25%ig. HCl 8 Stdn. auf W.-Bad erhitzt u. filtriert, Rückstand mit NH_4OH aufgekocht, in h. verd. Lauge gel. (braunrot); beim Abkühlen schwarze, rechteckige Krystalle, nach Waschen mit W. an der Luft braun. Aus absol. A. orangene Krystalle, F. 308°. H_2SO_4 -Lsg. violett, mit W. gelblicher Nd. Alkal. Hydrosulfit reduziert unter Gelbfärbung, an der Luft wieder braun. — Mit h. 50%ig. H_2SO_4 liefert I außer IX auch XI, welches aus dem ammoniakal. Auszug isolierbar ist. (Journ. prakt. Chem. [2] 132. 227—73. Dez. 1931.)

LINDENBAUM.

Hans Th. Bucherer und Fritz Hanusch, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen*. 15. Mitt. *Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone)*. (14. vgl. vorst. Ref.) Die Erklärung, welche im vorst. Ref. für die Bldg. des *Phenonaphthocarbazolchinon* (III) aus Gelb 4 gegeben worden ist, muß berichtigt werden, da sich gezeigt hat, daß nicht Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, sondern NH_3 u. Sulfanilsäure abgespalten werden. Zum Verständnis der Rk. dienen folgende Tatsachen: Orange II wird durch längeres Kochen mit 20%ig. HCl in NH_3 , Sulfanilsäure u. β -Oxy- α -naphthochinon gespalten; FISCHER u. HEPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 2732) haben durch längeres Erhitzen von Anilin-diazo- α -naphthol mit Eg. β -Anilino- α -naphthochinon erhalten; Orange I (Sulfanilsäure-diazo- α -naphthol) lieferte mit sd. HCl nicht die entsprechende Sulfonsäure, aber bei Zugabe von Anilin zum Rk.-Gemisch β -Anilino- α -naphthochinon. Auf Grund dieser Tatsachen kann man annehmen, daß der Sulfanilsäurerest der Azofarbstoffe vom N in den Kern wandert. Z. B. würde Orange II in I, der Farbstoff XI des vorst. Ref. in II übergehen. Durch Hydrolyse werden I u. II in NH_3 , Sulfanilsäure u. β -Oxy- α -naphthochinon bzw. III gespalten. — Da die frühere Erklärung obiger Rk. neben der hydrolyt. Spaltung eine Oxydation in Stellung 4 vorsieht, wurde versucht, durch Anwendung von HNO_3 die Ausbeute an III zu verbessern. Es entstand jedoch neben viel Schmier eine ganz andersartige, sehr N-reiche Verb., deren Konst. noch nicht erkannt wurde. Günstigere Resultate wurden mit organ. Säuren erhalten. Ca. 40-std. Kochen von Gelb 4 mit 10%ig. Oxalsäurelg. erhöhte zwar die Ausbeute nicht wesentlich, ergab aber ein reineres Rohprod., u. sd. Eg. unter Zusatz von Oxalsäure lieferte ca. 90% eines ziemlich reinen Rohprod. Durch Kochen von Gelb 4 mit konz. HCl u. A. entstanden außer III noch andere Farbstoffe, besonders ein gelber, der eine Zwischenstufe darstellen dürfte. — Das aus Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure u. Phenylhydrazin-Disulfit dargestellte in Stellung 8 sulfonierte Isomere des Gelb 4 u. das aus demselben Farbstoff mit p-Chlorphenylhydrazin dargestellte Gelb lieferten keine Carbazole, sondern wurden auch nach mehrtägigem Kochen mit konz. HCl unverändert zurückerhalten. Dagegen ließ sich das isomere Gelb aus Croceinorange B (Anilin-diazo-2,6-naphtholsulfonsäure) recht glatt in die 6-Sulfonsäure von III überführen. — Schließlich wurden noch Verss. mit anderen Arylhydrazinen ausgeführt. Die Halogen- u. Methoxyphenylhydrazine reagieren n., aber beim p-Methoxyderiv. war die Ausbeute schlecht. Mit p-Dihydrizinodiphenyl wurde sehr wenig eines Gelbs erhalten, welches mit HCl ein verküpbare Prod. lieferte, aber die Verss. wurden wegen zu geringer Beständigkeit dieses Hydrazins gegen Disulfit aufgegeben. Das mit 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure dargestellte Gelb lieferte mit HCl ein entsulfoniertes *Dinaphthocarbazolchinon*. Anthrachinonylhydrazine sind wegen Schwerlöslichkeit in W. unbrauchbar. *1-Hydrazinanthrachinon-2-sulfonsäure* ist zwar in W. l., aber seine Löslichkeit wird durch Disulfit herabgesetzt. — III u. seine Deriv. sind Wollküpenfarbstoffe von bemerkenswerter Echtheit. Sie werden, in schwach alkal. Lsg. mit Hydrosulfit verküpt, bei 40—60° auf Wolle gefärbt u. kochend gesäuert.

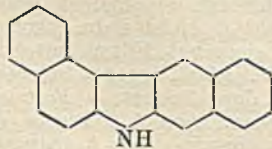


Versuche. *Phenonaphthocarbazolchinon* (III). Darst. vgl. vorst. Ref. Bessere Reinigung durch Verküpen mit alkal. Hydrosulfit im N-Strom, Leiten von Luft durch das Filtrat u. Fällen mit Säure. Aus Pyridin orangene Rechtecke u. Nadeln, F. 308°. — Verb. $C_{16}H_{10}O_3N_4$ (?). Aus Gelb 4 mit HNO_3 von verschiedener Konz. bei 25° (2—3 Tage)

neben Schmierem. Nach Umlösen aus A. aus Pyridin, dann Eg. hellgelbe Nadeln, F. 233°, unl. in verd. Säuren, etwas l. in h. Laugen braunrot, auf Zusatz von Hydro-sulfid dunkelgrün. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *p-Chlorgelb 4*. Aus Orange II u. *p*-Chlorphenylhydrazin mit 36%_{ig}. Disulfidlg. (W.-Bad). Aus Phenol kanariengelbe Nadeln, swl. — *p-Chlorrot*, $C_{22}H_{10}O_3N_4ClSNa$. Durch Einleiten von W.-Dampf in die alkal. Lsg. des vorigen. Reinigung aus A. Liefert in Eg. mit $NaNO_2$ 2 farblose Prodd., wahrscheinlich die Phenylpseudoazimid-sulfonsäure u. das *p*-Chlorphenylpseudoazimid. — *p-Chlorphenonaphthocarbazolchinon*, $C_{10}H_8O_2NCl$. Vorvoriges mit 20%_{ig}. HCl gekocht, Bodensatz mit NH_4OH ausgekocht. Beste Reinigung durch Kochen mit Acetanhydrid, Eg., Zn-Staub u. Na-Acetat u. Verseifen des *Acetylderiv.* (weiße Nadeln, F. 250°) in A. Goldgelbe Nadeln. H_2SO_4 -Lsg. tief blau. — *p-Bromgelb 4*, $C_{22}H_{17}O_6N_4BrS_2Na_2$. Analog dem Chlorgelb; 8–10 Stdn. gekocht, dann ausgesalzen. Reinigung aus W. + NaCl. Hellgelbe Nadeln. — *p-Bromphenonaphthocarbazolchinon*, $C_{16}H_8O_2NBr$. Wie oben. Nach Umlösen aus A. u. Vakuumsublimation hellgelbe bis hellbraune Blättchen. H_2SO_4 -Lsg. violettblau. — *o-Methoxygelb 4*. Mit *o*-Methoxyphenylhydrazin. Aus W. gelbe Nadeln. — *o-Methoxyrot*, $C_{23}H_{19}O_4N_4SNa$. Aus vorigem wie oben. Rote Blättchen. — *o-Methoxyphenonaphthocarbazolchinon*, $C_{17}H_{11}O_3N$, aus Bzl. oder A. hellbraune Krystalle. H_2SO_4 -Lsg. tief blau. — *p-Methoxyphenylhydrazinhydrochlorid*. *p*-Anisidin in verd. HCl diazotiert, in Na_2SO_3 -Lsg. gegossen, mit NaCl das Diazoniumsulfonat gefällt, dieses in W. mit Zn-Staub u. Eg. reduziert, ausgesalzen, in A. mit konz. HCl zers. — *p-Methoxygelb 4* ist dem *o*-Isomeren sehr ähnlich. — *p-Methoxyphenonaphthocarbazolchinon*, $C_{17}H_{11}O_3N$, aus A. braune Kryställchen. H_2SO_4 -Lsg. weinrot. — *Gelb* $C_{26}H_{19}O_9N_4S_2Na_3$. Mit 2-Hydrazinonaphthalin-8-sulfonsäure. Aus W. goldgelbes Pulver. — *Dinaphthocarbazolchinon*, aus Pyridin honiggelbe bis rote, wetzsteinförmige Nadeln, im Vakuum in hellgelben Blättchen sublimierend. H_2SO_4 -Lsg. tief blau; alkal. Lsg. rotbraun, mit Hydro-sulfid gelbe Küpe. — *1-Hydrazinonanthrachinon-2-sulfonsäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2S$. 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in konz. H_2SO_4 gel., in W. gegossen, diazotiert, Diazoniumsulfat in W. gel., mit K_2CO_3 neutralisiert, in K_2SO_4 -Lsg. eingerührt, Diazoniumsulfonat in W. bei 70–80° mit $SnCl_2$ u. konz. HCl reduziert, eingengt, ausgesalzen, mit w. konz. HCl zers. Aus W. gelbes Pulver. — *Phenonaphthocarbazolchinon-6-sulfonsture*, $C_{15}H_9O_5NS$. Aus dem Gelb aus Croceinorange B mit HCl. Aus A. wenig Pyridin hellorangene Krystalle. — *Gelb 5*, $C_{22}H_{19}O_3N_4SNa$. Farbstoff Anilin-diazo-2,3-oxynaphthoesäure mit W. angeteigt, gekocht, sd. Phenylhydrazin-Disulfidlg. eingetragen, kurz erhitzt, getrocknetes Prod. mit Bzl. ausgekocht. Aus verd. A. kanariengelbe Nadeln. Liefert mit sd. 20%_{ig}. HCl III. — *Farbstoff* $C_{22}H_{18}N_4$. Aus vorigem mit sd. Alkali. — *p-Chlorgelb 5*, $C_{22}H_{18}O_3N_4ClSNa$. Analog vorvorigem mit *p*-Chlorphenylhydrazin. Aus W. blaßgelbe Nadeln, im Vakuum schon bei ca. 200° sublimierend. — *Gelb* $C_{22}H_{18}O_6N_4S_2Na_2$. Aus Anilin-diazo-2,8-naphtholsulfonsäure. Aus W. gelbe Nadeln. — Auch das Additionsprod. von Disulfid an Orange II liefert bei längerem Kochen mit 20%_{ig}. HCl β -Oxy- α -naphthochinon. (Journ. prakt. Chem. [2] 132. 274–301. Dez. 1931.)

LINDENBAUM.

Hans Th. Bucherer und Mosuke Hayashi, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxyverbindungen*. 16. Mitt. *Über Carbazole und Carbazolchinone (Küpenfarbstoffe der α -Naphthochinonreihe)*. (15. vgl. vorst. Ref.) In der 14. Mitt. (vorvorst. Ref.) ist gezeigt worden, daß sich Benzolazo- β -naphthalin-1-sulfonat durch Erhitzen mit Disulfid in Pheno-2,3-naphthocarbazol-1-sulfonat überführen läßt. Solche Azoverbb. können nach D. R. P. 78 225 aus den Aminen über die Diazoverbb. erhalten werden. Vff. haben so aus der 2,1-Naphthylaminsulfonsäure die 2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonsäure dargestellt, u. es ist ihnen nach großen Schwierigkeiten gelungen, aus letzterer eine *Dinaphthocarbazol-1-sulfonsäure* u. weiter ein unsymm. gebautes *Dinaphthocarbazol* zu gewinnen, allerdings mit sehr geringer Ausbeute. — Viel glatter verlief die Kondensation der 2,1-Naphtholsulfonsäure u. der 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure mittels Disulfits. Hier hätte man schließlich ein symm. 2,3-Dinaphthocarbazol erwarten sollen. Jedoch wurde eine der beiden Sulfogruppen, vermutlich die der 2,1-Naphtholsulfonsäure, abgespalten u. daher (nach Entfernung des anderen SO_3H) wieder das obige unsymm. Dinaphthocarbazol erhalten, welches wohl nebenst. Konst. eines 2,3,5,6-Dibenzocarbazols besitzt. Dafür spricht auch, daß bei der Kondensation von Orange II mit 2,1-Naphthylhydrazinsulfonsäure das SO_3H der letzteren erhalten bleibt; denn das gebildete



Gelb 11 enthält 3 SO_3H , welche allerdings durch sd. HCl sämtlich abgespalten werden. — Bei den Carbazolchinsonsynthesen über die gelben Zwischenprodd. ergeben sich insofern Schwierigkeiten, als gewisse Arylhydrazine in dem disulfit. Gemisch wl. sind u. daher träge reagieren, andere durch Disulfit unter Abspaltung von N_2H_4 zers. werden. Diese Schwierigkeiten lassen sich durch Verwendung geeigneter Sulfonsäuren der Arylhydrazine vermeiden. Man erhält so Carbazolchinsonsulfonsäuren, aus denen die Sulfogruppen entweder durch Hydrolyse oder Na-Amalgam entfernt werden. Z. B. kondensiert sich 2-Naphthylhydrazin-4,8-disulfonsäure mit Orange II u. Disulfit in n. Weise zu einem *Gelb 10*, bei dessen Überführung in das Carbazolechinon bereits ein SO_3H , vermutlich das 8-ständige, abgespalten wird. Das andere SO_3H wird mit Na-Amalgam entfernt.

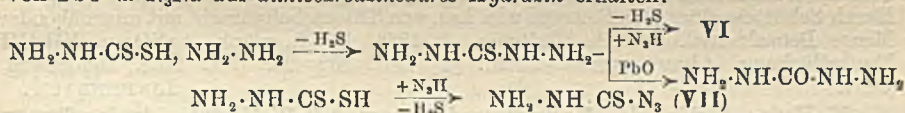
Versuche. *Na-2,2'-Azonaphthalin-1,1'-disulfonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$. 2,1-Naphthylaminsulfonsäure in verd. HCl diazotiert, in eisgekühlte ca. 25%/ig. HCl gegossen, nach einigen Stdn. ausgefallenes Diazoniumsalz mit Soda neutralisiert, konz. Na_2SO_3 -Lsg. zugegeben, später auf ca. 60° erwärmt u. mit NaCl versetzt. Aus W. + NaCl , dann verd. A. Nadelbüschel. H_2SO_4 -Lsg. rot. Wird durch sd. HCl unter teilweiser Bldg. von β -Naphthol zers., durch Hydrosulfit in Eg. teilweise zu β -Naphthylhydrazin reduziert. — *Na-2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NSNa}$. Voriges mit Disulfit-lsg. von 38° Bc. ca. 30 Stdn. gekocht, mit HCl angesäuert, SO_2 durch Erwärmen ausgetrieben, Nd. mit Soda behandelt. Ausbeute sehr gering. Aus W. graugelbe Nadelchen, auch aus sehr verd. wss. Lsg. durch Soda fällbar, sehr schwach kuppelnd. H_2SO_4 -Lsg. dunkelrot. — *2,3,5,6-Dibenzocarbazol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}$. Aus vorigem in W.-A. (3:1) mit Na-Amalgam (W.-Bad). Aus Bzl. Nadelchen, F. 295—296°. H_2SO_4 -Lsg. rot. — *2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure*. 2,1-Naphthylaminsulfonsäure in verd. Soda gel., NaNO_2 zugegeben, in eiskalte konz. HCl fließen gelassen, nach beendeter Rk. Lsg. von SnCl_2 in konz. HCl eingetragen u. stehen gelassen. — Daraus obiges Na-2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1-sulfonat durch Suspendieren in W., Neutralisieren mit Soda, Zusatz von Na-2,1-Naphtholsulfonat u. Disulfit, 16-std. Kochen, weiter wie oben. — *2-Hydrazinonaphthalin-4,8-disulfonsäure*. Aus 2,4,8-Naphthylamindisulfonsäure wie oben. Aus h. W. + konz. HCl , dann W. oder A.-haltigem W. Kryställchen. — *Gelb 10*, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_4\text{Na}_4$. Aus Orange II mit voriger, Disulfitlsg. u. etwas Soda (W.-Bad), bis eine Probe mit Phenanthrcnchinon u. Eg. keine Farbvertiefung mehr gab (ca. 25 Stdn.). Nd. mit NaCl gewaschen, Rest ausgesalzen. Aus A.-haltigem W. gelbe Nadelchen, ziemlich beständig gegen Hydrosulfit. — *Rot 10*, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_4\text{S}_3\text{Na}_3$. Voriges in wss. NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. W.-Bad erhitzt, NaCl zugesetzt. Aus A.-haltigem W. dunkelrote Nadelchen. — *Disazofarbstoff* $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_4\text{S}_3\text{Na}_3$. Voriges in Schale mit 0,5%/ig. NaOH auf W.-Bad ca. 15 Stdn. erhitzt, dabei verdampftes W. ergänzt, ausgesalzen. Aus h. W. + A. dunkelbraune Nadelchen, fast unl. in Alkali. Wird durch k. alk. Hydrosulfit zu vorigem reduziert. — *Na-2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinonsulfonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NSNa}$. Durch 1-std. Erhitzen von *Gelb 10* mit konz. HCl auf W.-Bad. Rotbrauner, krystalliner Nd. lieferte aus NaOH , dann W. gelbe Nadelchen, wl. in Soda. Lsg. in schwach alk. A. dunkelrot, in NH_4OH rot, in H_2SO_4 violett. Hydrosulfitküpe hellgelb. — *2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$. Voriges in 0,5%/ig. NaOH u. A. (1:1) gel., unter Einleiten von CO_2 mit Na-Amalgam reduziert, A. verdampft, Prod. mit NaOH u. W. gewaschen. Aus A.-wenig NaOH durch Eindampfen, dann Pyridin rote Nadelchen, F. 377—378°, meist unl. H_2SO_4 -Lsg. tief blau. — *Gelb 11*, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_4\text{S}_3\text{Na}_3$. Aus Orange II, 2-Hydrazinonaphthalin-1-sulfonsäure (in Soda gel.) u. Disulfit wie oben, bis eine Probe auf Filtrierpapier mit konz. NaOH keine Färbung mehr gibt. Aus h. W. + NaCl , dann A.-haltigem W. gelb, krystallin. Daraus *Rot 11* u. Disazofarbstoff wie oben. Mit sd. 25%/ig. HCl wurde 2,3,5,6-Dibenzocarbazol-1,4-chinon erhalten.

Farbstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$. Aus 2,7-Dioxy-naphthalin in verd. NaOH u. diazotierter Sulfanilsäure (stets alk.). Aus A.-haltigem W. dunkelrote Nadelchen. — *Gelb 12*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{Na}_2$. Aus vorigem mit Phenylhydrazin u. Disulfit (ca. 5 Stdn.). Aus W. + NaCl , dann A.-haltigem W. hellgelbe Nadelbüschel, empfindlich gegen Sonnenlicht. — *Oxycarbazolchinon* $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Voriges mit 25%/ig. HCl 6 Stdn. gekocht, Bodensatz mit NH_4OH ausgekocht, Prod. in Alkali gel., eingeengt, Filtrat mit HCl neutralisiert. Aus Pyridin-A. rotgelbe Nadelchen, F. > 370°. Alkal. Lsg. rot, schwach grün fluoreszierend, mit Hydrosulfit hellgelb. H_2SO_4 -Lsg. dunkelviolet. — *Farbstoff* $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$. Aus 2-Oxy-7-methoxynaphthalin wie oben. Aus A.-haltigem W. dunkelrote Nadelchen. — *Gelb 13*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2\text{Na}_2$. Aus vorigem. Aus A.-haltigem

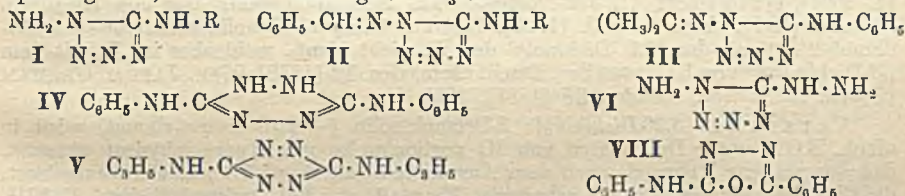
W. gelbe Nadelchen, empfindlich gegen Sonnenlicht. — Disazofarbstoff $C_{23}H_{17}O_4N_4SNa$. Aus vorigem über das Rot wie oben. Aus W. rotbraune Nadelchen. H_2SO_4 -Lsg. violettrot. — Methoxycarbazolchinon $C_{17}H_{11}O_3N$. Aus vorigem wie oben. Aus Pyridin-A. rote Nadelchen, F. 299°. Alkal. Lsg. rot, mit Hydrosulfit hellgelb. H_2SO_4 -Lsg. dunkelviolett. (Journ. prakt. Chem. [2] 132. 302—20. Dez. 1931. München, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

R. Stollé und E. Gaertner, Über 1-Amino-5-aminotetrazole und 1-Amino-5-hydrazinotetrazol. Im Anschluß an eine frühere Unters. (C. 1922. III. 374) wurde die Einw. von PbO u. N_3Na auf einige Thiosemicarbazide u. Thiocarbohydrazid untersucht, wobei als Zwischenprodd. wieder Carbodiimidderiv. anzunehmen sind. Versagt das Gemisch $PbO \cdot N_3Na$, so kann Bleiazid zum Ziel führen. Sehr zu empfehlen ist das Durchleiten von CO_2 (Bindung des gebildeten NaOH, Bldg. von freier N_3H). — Thiosemicarbazid u. seine 4-Deriv. liefern 1,5-Diaminotetrazol u. dessen Deriv. (I, R = H, C_6H_5 , C_3H_5). Geht man von den Benzylidenthiosemicarbaziden aus, so entstehen die Benzylidenderiv. II, welche auch durch Kondensation von I mit Benzaldehyd erhältlich sind. Dagegen lieferte 1-Isopropyliden-4-phenylthiosemicarbazid nicht III, sondern unter Abspaltung von Aceton I (R = C_6H_5). Entsprechend konnte III aus I u. Aceton erst unter Druck erhalten werden, u. es wird schon durch k. verd. Säuren gespalten. — Bei der Darst. von I (R = C_6H_5 bzw. C_3H_5) entstehen als Nebenprodd. IV bzw. V, gebildet aus 2 Moll. der Thiosemicarbazide durch Abspaltung von 2 H_2S , V durch weitere Abspaltung von 2 H, wohl durch Luftyoxidation. — Thiocarbohydrazid liefert 1-Amino-5-hydrazinotetrazol (VI), welches wegen seiner Leichtlöslichkeit besser zunächst als Dibenzylidenderiv. dargestellt wird. VI reagiert mit HNO_2 unter Bldg. einer äußerst explosiven Verb., wahrscheinlich des THEIELESCHEN Tetrazylazids. VI wurde auch neben Thiocarbohydrazid, Carbohydrazid u. Thiocarbazinsäureazid (VII) bei der Einw. von PbO u. N_3Na auf dithiocarbazinsäures Hydrazin erhalten:



1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid lieferte kein Tetrazolderiv., sondern unter H_2S -Abspaltung VIII, also ohne Mitwrkg. des N_3Na .



Versuche. 1-[Benzylidenamino]-5-aminotetrazol, $C_8H_8N_6$ (II, R = H). 18 g Thiosemicarbazid, 26 g N_3Na u. 100 g PbO in 500 ccm sd. A. im CO_2 -Strom 8 Stdn. gerührt, Filtrat verdampft, Prod. in wss. Lsg. mit Benzaldehyd u. etwas HCl geschüttelt. Aus A. Nadelchen, F. 210° (Gasentw.). Mit alkoh. $AgNO_3$ u. NH_4OH Nd. Entsteht auch mit schlechter Ausbeute aus Benzylidenthiosemicarbazid u. Bleiazid in sd. Amylalkohol; bei Verwendung von PbO u. N_3Na entsteht Benzylidentsemicarbazid. — 1,5-Diaminotetrazolhydrochlorid. Voriges mit 10%ig. HCl im Dampfstrom erhitzt, im Vakuum verdampft. Aus A. Krystalle, F. 176°, in wss. Lsg. sauer. Mit NESSLERS Reagens Nd. — 1-Amino-5-anilinotetrazol, $C_7H_8N_6$ (nach I). Aus 4-Phenylthiosemicarbazid wie oben (4 Stdn.); Filtrat eingengt, Krystalle mit W. gewaschen. Aus A. Schuppen u. Blättchen, F. 210° (Gasentw.), l. in h. verd. Säuren, unl. in Alkalien. Mit alkoh. $AgNO_3$ u. NH_4OH Nd. — 1-Isopropyliden-4-phenylthiosemicarbazid, $C_{10}H_{13}N_3S$. Durch Lösen von 4-Phenylthiosemicarbazid in sd. Aceton. Krystalle, F. 130°. — 1-[Isopropylidenamino]-5-anilinotetrazol, $C_{10}H_{12}N_6$ (III). Vorvoriges in Acetonlsg. im Autoklaven längere Zeit auf 100° erhitzt u. eingengt. Gelbliche Krystalle, F. 136°. — 1-[Benzylidenamino]-5-anilinotetrazol, $C_{14}H_{12}N_6$ (nach II). Aus 1-Benzyliden-4-phenylthiosemicarbazid wie oben (12 Stdn.). Aus A. Nadelchen u. Blättchen, F. 216°. Wird durch 20%ig. HCl im Dampfstrom glatt zu I (R = C_6H_5) hydrolysiert. — 3,6-Dianilino-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, $C_{14}H_{14}N_6$ (IV). Alkoh. Mutterlauge von I (R = C_6H_5) verdampft, mit W. versetzt, ausgeäthert, Nd. mit h. W. ausgezogen. Ungel. Teil

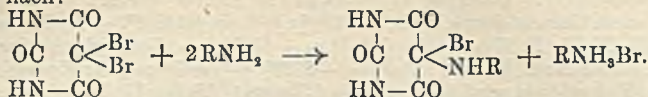
lieferte aus A. Nadelchen, F. 275° (Gasentw.), unl. in verd. Säuren. In C_2H_5ONa -Lsg. an der Luft blau bis carmoisinrot. Mit Chlorkalk violettrot. Aus h. wss.-alkoh. HCl das Hydrochlorid, Krystalle, ab 150° schrumpfend, F. 172° (Gasentw.). — 1-[Benzyliden-amino]-5-[allylamino]-tetrazol, $C_{11}H_{12}N_6$ (nach II). Aus 1-Benzyliden-4-allylthiosemicarbazid (dieses vgl. DE, C. 1927. II. 427). Aus A. Blättchen, F. 117°. — 1-Amino-5-[allylamino]-tetrazol (nach I). Aus 4-Allylthiosemicarbazid; Filtrat verdampft, mit W. u. Ä. behandelt, wss. Lsg. verdampft. Nach Reinigung mit absol. A. aus Bzl. Nadelchen, F. 94°. Mit alkoh. $AgNO_3$ u. NH_4OH Nd. — 3,6-Di-[allylamino]-1,2,4,5-tetrazin, $C_8H_{12}N_6$ (V). Aus vorst. äth. Auszug. Aus W. rote Schuppen, F. 118°. — 1-[Benzylidenamino]-5-[benzylidenhydrazino]-tetrazol, $C_{15}H_{13}N_7$. Thiocarbohydrazid mit PbO u. N_2Na wie oben umgesetzt (16 Stdn.), Filtrat verdampft, in verd. HCl mit Benzaldehyd geschüttelt. Aus A.-Bzl. Nadelchen u. Blättchen, F. 225° (Gasentw.). Lsg. in C_2H_5ONa orangegelb. Thiocarbohydrazid wurde aus 1 Mol. K-Xanthogenat u. 2 Mol. N_2H_4 -Hydrat in sd. A. (1 Stde.) dargestellt. — 1-Amino-5-hydrazinotetrazolhydrochlorid (nach VI). Voriges mit 20%ig. HCl im Dampfstrom erhitzt im Vakuum verdampft. Aus A. (fraktioniert) gelbliche Krystalle, Zers. 171°, in wss. Lsg. stark sauer. — 2-Anilino-5-phenyl-1,3,4-furodiazol, $C_{14}H_{11}ON_3$ (VIII). Wie üblich (4 Stdn.), auch ohne N_2Na . Aus A. Blättchen, F. 217°. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$ eine Mol.-Verb., aus A. Nadelchen, Zers. ca. 200°. Mit $NaNO_2$ in h. Eg. wurden 2 Verb. von F. 278° (aus Aceton gelbe Nadelchen) u. F. 168° (aus A. orangefarbene Nadelchen), anscheinend Mononitroderiv., erhalten; durch Sättigen der Eg.-Lsg. mit N_2O_3 ein Dinitroderiv., aus Aceton citronengelbe Nadelchen, F. 231°; mit HNO_3 - H_2SO_4 ein gelbes Prod. von F. 207°. — Benzylidenthiocarbazinsäureazid, $C_8H_7N_5S$ (nach VII). Rk. wie üblich durchgeführt, Prod. mit Benzaldehyd umgesetzt, in Ä. l. Teil (Gemisch genannter Verb. mit Benzalazin) mehrfach aus Eg. umgel. Blättchen, F. 173°, dann sofort heftig verpuffend, l. in alkoh. NaOH (orangegelb). — Monobenzylidenthiocarbohydrazid, $C_8H_{10}N_4S$. Durch Schütteln einer angesäuerten wss. Lsg. von Thiocarbohydrazid mit ungenügender Menge Benzaldehyd. Aus A. Blättchen, F. 193°. Mit h. alkoh. $AgNO_3$ u. NH_4OH Dunkelfärbung. (Journ. prakt. Chem. [2] 182. 209—26. Dez. 1931. Heidelberg, LINDENBAUM.)

K. Ueda, Dichinolye. I. Synthese des neuen 3,3'-Dichinolyls. Analog BUSCH u. SCHMIDT, die Diphenyl aus Brombenzol u. Palladiumcarbonat erhielten (vgl. C. 1929. II. 3001), synthetisiert Vf. 3,3'-Dichinolyl aus 3-Brom-chinolin. Das von REICH u. SERPEK (Helv. chim. Acta 3. [1920]. 142) aus CaH_2 u. Chinolin erhaltene „3,3'-Dichinolyl“ ist mit dem 3,3'-Dichinolyl des Vf. nicht ident., wohl aber im F. mit dem „ β -Dichinolyl“ von KÖNIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12 [1879]. 99) u. JAPP u. GRAHAM (Journ. chem. Soc., London 39 [1881]. 175).

Versuche. 3,3'-Dichinolyl: 3-Bromchinolin (+ Palladiumcarbonat) wird in alkoh. KOH unter Durchleiten von H_2 portionsweise mit Hydrazinhydrat versetzt, das ausgefallene Rohprod. nach dem Auswaschen mit A. u. W. mit Chlf. extrahiert, die Chlf.-Lsg. eingengt u. die erhaltenen Krystalle aus Bzl. umkrystallisiert. F. 271°. Salze: $C_{18}H_{12}N_2 + 2 HCl + 4 H_2O$, F. 301°; $C_{18}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$, schwärzt sich bei 205—206°; $C_{18}H_{12}N_2 + 2 HCl + AuCl_3$ u. $C_{18}H_{12}N_2 + 2 C_6H_3O_7N_3$ schmelzen noch nicht bei 300°. [In Esperanto.] (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 48—50. 1931. Nagasaki, Pharmazeut. Inst.) G. HAAS.

John G. Aston und Charles W. Montgomery, Pseudobasen. 3. Mitt. Das sogenannte Methylphenylacridol. Die Aktivitätskoeffizienten von 9-Phenyl-10-methylacridiniumhydroxyd aus Löslichkeitsmessungen. (2. vgl. C. 1931. I. 3124.) Der starke Abfall in der Leitfähigkeit einer Mischung von 9-Phenylacridinmethosulfat, den HANTZSCH u. KALB (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3109) nach einiger Zeit beobachteten, ist nicht auf eine Tautomerisation zu N-Methylphenylacridol zurückzuführen, sondern auf die Abscheidung des 9-Phenyl-10-methylacridiniumhydroxyds, wie ASTON (2. Mitt.) bereits vermutet hat. Aus der Best. der Löslichkeit in KCl- u. $BaCl_2$ -Lsg. errechnen Vf. Aktivitätskoeffizienten, die eindeutig für das Vorliegen einer starken Base sprechen. Analoges gilt für die Löslichkeiten in Salmiaklsg. u. Natronlauge. Die mittlere Abweichung der genannten Koeff. von den aus der Gleichung $-\log f = 0,505 \sqrt{\mu}$ für starke Elektrolyte berechneten beträgt 5%. Die Konz. der Pseudobase von HANTZSCH u. KALB im Gleichgewicht ist also zu vernachlässigen. Im festen Zustand dürfte die Verb., wie schon ihr tiefer F. zeigt, allerdings die Pseudoform besitzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4298—4305. Dez. 1931. Pennsylvania State Coll.) BERGM.

Dorothy Nightingale und Arthur Edward Schaefer, *Einige Reaktionen dihalogenierter Barbitursäuren*. Während Thioharnstoff u. Phenylhydrazin mit 5,5-Dibrombarbitursäure unter Abspaltung von 2 HBr reagieren, fanden Vff., daß prim. u. sek. Amine nach:

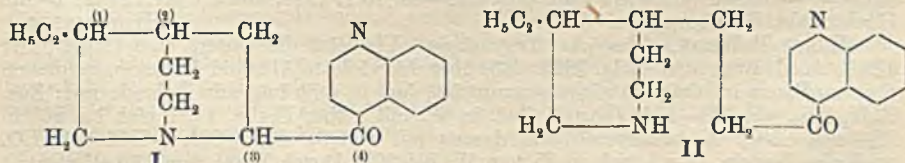


5-Brom-7-R- bzw. 5-Brom-7-R₂-uramil geben. Die Umsetzung erfolgte in alkoh. Lsg., da bei direkter Einw. Verharzung stattfindet. α -Naphthylhydrazin u. 4,4-Diphenylsemicarbazid reagierten wieder n. unter Bldg. von Alloxanderivv. Die Rk.-Prodd. mit Formamid, Formanilid u. Benzylformiat konnten nicht identifiziert werden. — Dichlorbarbitursäure reagierte in alkoh. Lsg. lediglich mit Benzyl- u. Dibenzylamin nach obigem Schema. Direkte Einw. prim. Amine ergab dunkle gummiartige Massen. Mit α -Naphthylhydrazin u. 4,4-Diphenylsemicarbazid trat n. Rk. ein.

Versuche. 5-Brom-7-R-uramile: R = Methyl, F. 175—176°; Äthyl-, F. 185°; Butyl-, F. 178°; Allyl-, F. 179—180°; Benzyl-, F. 186°; Athanol-, F. 159°. — 5-Brom-7-R₂-uramile: R₂ = Diäthyl-, F. 167—168°; n-Dipropyl-, F. 216°; n-Diamyl-, verkohlt bei 273°; Diisooamyl-, F. 304°; Dibenzyl-, F. 242°. Alle Verbb. schmelzen unter Zers. — Alloxan- α -naphthylhydrazon, C₁₄H₁₆N₃O₄, F. 264°. — Alloxan-4,4-diphenylsemicarbazon, C₁₇H₁₃N₅O₄, F. 267° (Zers.). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 236—39. Jan. 1932. Univ. of Missouri.)

BERSIN.

Paul Rabe, *Über die Reduktion der Chinaketone zu Chinaalkoholen und über die sterische Umlagerung von Chinaalkaloiden. Stereochemische Forschungen. II. Experimentell bearbeitet von Alfred Irshick, Georg Suszka, Elisabeth Müller, Andreas Nielsen, Fritz Kolbe, Wilhelm von Riegen und Wilhelm Hochstätter. XXVI. Mitt. zur Kenntnis der Chinaalkaloide. (XXV. vgl. C. 1931. II. 3487.)* Jedes der 4 durch Oxydation von Chinaalkaloiden entstehenden Chinaketone: Cinchonin, Hydrocinchonin (I), Chininon u. Hydrochinonin liefert bei der Red. 2 Paare stereoisomerer Alkohole, die Vf. auch durch ster. Umlagerung der Chinaalkaloide mittels amyalkoh. KOH erhielt; so besteht die Lsg. des Ketons I aus einem in kinet. Gleichgewicht stehenden Gemisch von 2 Keto- u. 2 Enolformen, deren Red. zu den 4 stereoisomeren Alkoholen Hydrocinchonin, Epihydrocinchonin, Hydrocinchonidin u. Epihydrocinchonidin führt. Daß die beiden Epiverbb. die gleichen Strukturformeln haben wie die beiden anderen, schon länger bekannten Verbb., beweist ihre indirekte Oxydation über Hydrocinchotoxin (II) u. C-Bromhydrocinchotoxin zu Hydrocinchoninon. Die Red. der Ketone erfolgt mittels Pd-Sol oder -Mohr u. H₂ unter Zusatz von Gummi arabicum, oder mittels Al-Na-Alkoholat u. A.; alle 4 Alkohole lagern in ein u. dasselbe Hydrocinchotoxin (II) um, in dem nur noch die beiden (1) u. (2) C-Atome asymm. sind, die nach Vf. in allen Fällen die gleiche räumliche Anordnung haben. Die durch Herausnehmen des alkoh. Sauerstoffs aus den 4 Alkoholen entstehenden beiden Desoxyverbb. Desoxyhydrocinchonin u. Desoxyhydrocinchonidin unterscheiden sich voneinander durch die spiegelbildliche Anordnung an (3); Vf. führte diese Red. mittels Hydrazin nach KISHNER, STAUDINGER u. WOLFF durch. Vf. gibt eine tabellar. Übersicht über den Drehsinn der (3) u. (4) C-Atome in allen 16 Chinaalkoholen.



Versuche. Die katalyt. Red. der Ketone gelingt nur mit vinylfreien Ketonen, vinylhaltige sind mit naszierendem H reduzierbar. Red. von Hydrocinchoninon: Keton in 99,5%₀ig. A. gel., wird mit Na-Äthylat versetzt u. Al-Pulver hinzugefügt. Nach Ansäuern wird A. abdest., mit 30%₀ig. NaOH versetzt u. mit Ä. extrahiert. — Umlagerung von Chinaalkaloiden: Das Alkaloid wird in amyalkoh. KOH eingetragen u. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Eis u. H₂SO₄ wird mit Ä. extrahiert. Nach Entfernung von Amylalkohol wird die saure Lsg. mit NaOH versetzt u. mit Ä. extrahiert. — Epihydrocinchonin, C₁₉H₂₄ON₂, Prismen aus Aceton, F. 126°; $[\alpha]_D^{19} = +88,4^\circ$. — Epihydro-

cinchonidin, $C_{19}H_{24}ON_2$, prismat. Nadeln aus Ä. F. 106°; $[\alpha]_D^{20} = +48,3^0$. — *Hydrocinchotoxin* (II), aus den beiden vorst. Verbb. bei der Toxinspaltung; *Phenylhydrazon-dipikrat*, $C_{37}H_{36}N_{10}O_{14}$, hellrot, F. 210° (Zers.). — *Epiphydrocinchoninchlorid*, $C_{15}H_{23}N_2Cl$, Öl, $[\alpha]_D^{18} = +105,8^0$. *Dipikrat*, $C_{31}H_{25}O_{14}N_8Cl$, F. 193° (Zers.). — *Desoxyhydrocinchonin*, aus vorst. Chlorid durch Red., F. 72°; $[\alpha]_D^{16} = +143,6^0$. — *Epiphydrocinchoninchlorid*, $C_{15}H_{23}N_2Cl$, F. 109—110°; $[\alpha]_D^{18} = -61,7^0$. — *Desoxyhydrocinchonidin*, aus vorst. Verb. durch Red., F. 52°; $[\alpha]_D^{10} = -21,2^0$. — *Isolierung der Epibasen der Hydrochininreihe*: *Hydrochinin* wird als neutrales d-Tartrat, *Hydrochinidin* als saures d-Tartrat ausgefällt; die in der Mutterlauge verbleibenden *Epibasen* werden durch wiederholte fraktionierte Krystallisation ihrer *Dibenzoyl-d-tartrate* getrennt. — *Epiphydrochinin*, zähes Öl; $[\alpha]_D^{22} = +32,5^0$; *neutrales Dibenzoyltartrat*, Krystalle aus Aceton, F. 151° (Zers.); $[\alpha]_D^{17} = -23,0^0$. — *Epiphydrochinidin*, $C_{20}H_{26}N_2O_2$, Prismen, F. 122°; $[\alpha]_D^{16} = +73,7^0$; *neutrales Dibenzoyl-d-tartrat*, F. 156—157° (Zers.); $[\alpha]_D^{18} = -16,5^0$. — *Epiphydrochininchlorid*, F. 123°; $[\alpha]_D^{20} = -40,0^0$; liefert bei der Red. *Desoxyhydrochinintrihydrat*, F. 70°; $[\alpha]_D^{20} = -77,3^0$. — *Epiphydrochinindichlorid*, zähes Öl, $[\alpha]_D^{16} = +101,7^0$; liefert bei der Red. *Desoxyhydrochinindihydrat*, F. 85—87°; $[\alpha]_D^{16} = +167,7^0$. — *Isolierung der Epibasen der Chininreihe* beruht auf der Schwerlöslichkeit des *neutralen Chinin-d-tartrats* in A., des *sauren Chinidin-d-tartrats* in W., der *Dihydrochloride der Epibasen* in A., des *neutralen Dibenzoyltartrats des Epichinins* in sd. Aceton u. des *neutralen Dibenzoyl-d-tartrats des Epichinidins* in A. — *Epichinin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, zähes Öl, $[\alpha]_D^{22} = +43,3^0$. *Dihydrochlorid*, aus der Base in Aceton beim Einleiten von HCl-Gas. F. 196° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = +33,3^0$; *neutrales Dibenzoyl-d-tartrat*, $C_{58}H_{82}O_{12}N_4$, Krystalle aus Aceton, F. 159° (Zers.); $[\alpha]_D^{19} = -22,4^0$. — *Epiphydrochinin*, aus vorst. Base bei katalyt. Red.; Öl, $[\alpha]_D^{22} = +31,1^0$. — *Epichinidin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Blättchen aus Ä., $[\alpha]_D^{19} = +102,4^0$; *Dihydrochlorid*, Krystalle aus A.; F. 195—196° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +45,5^0$; *neutrales Dibenzoyl-d-tartrat*, Krystalle aus A., F. 167° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = +3,7^0$. — *Epiphydrochinidin* aus vorst. Base bei der katalyt. Red.; F. 122°; $[\alpha]_D^{22} = +73,1^0$. — *Isolierung der Epibasen der Cinchoninreihe* beruht auf der Schwerlöslichkeit des *neutralen Cinchonidin-d-tartrats* in A., der *neutralen Dibenzoyl-d-tartrate der Epibasen* in Chlf. u. des *neutralen Epicinchonindianisoyl-d-tartrats* in A. — *Epicinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2$, Prismen aus Ä., F. 82—83°; $[\alpha]_D^{22} = +120,3^0$; *neutrales Dianisoyl-d-tartrat*, Krystalle aus A., F. 172°; $[\alpha]_D^{18} = -16,0^0$. — *Epiphydrocinchonin*, aus vorst. Base bei katalyt. Red., F. 126°; $[\alpha]_D^{21} = +87,6^0$. — *Epicinchonidin*, Plättchen aus Ä., F. 103—104°; $[\alpha]_D^{20} = +62,8^0$; *neutrales Dianisoyl-d-tartrat*, Krystalle aus Aceton, F. 180° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = -38,8^0$. — *Epiphydrocinchonidin*, aus vorst. Base bei katalyt. Red., F. 105°; $[\alpha]_D^{21} = +47,2^0$. — *Hydrazon des Hydrocinchoninons*, aus den Komponenten, zähes, gelbes Öl. — *Desoxyhydrocinchonin*, $C_{19}H_{24}N_2$, aus dem vorst. rohen Hydrazon durch Erhitzen mit gepulvertem KOH auf 120—180°, u. Dest. im Hochvakuum (neben *Lepidin*, Kp.₇₆₀ 265—268°, Kp._{0,75} 195°; bei Verflühen des Öls mit ätherhaltigem W. krystallisiert das *Dihydrat der Base*, F. 60—61°; wasserfrei aus trockenem Ä., F. 74 bis 75°, $[\alpha]_D^{20} = 147^0$. — *Dianisoyl-d-tartrat des Desoxyhydrochinidins*, $C_{38}H_{42}O_{10}N_2$, neben vorst. Verb., wenn das Basengemisch in Aceton gel. u. mit Dianisoyl-d-weinsäure versetzt wird, F. 177° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -78,4^0$. — *Desoxyhydrocinchonidin*, $C_{19}H_{24}N_2$, F. 42—44°; $[\alpha]_D^{21} = -21,2^0$. — *Dianisoyl-d-weinsäure*, $C_{26}H_{30}O_{10}$, aus d-Weinsäure u. Anisoylchlorid bei 120°, nach Entfernung der mitentstandenen Anissäure; F. 186°; $[\alpha]_D^{22} = -162,8^0$. (LIERIGS Ann. 492. 242—66. 18/1. 1932. Jena, Univ., Prag, Techn. Hochschule, Hamburg, Univ.) A. HOFFMANN.

Edgar Delvaux, *Über das Kryptolepin*. VI. setzt die Unters. von CLINQUART (Bull. Acad. Roy. Méd. Belg. 1929. 630) über das violette Alkaloid *Kryptolepin* (dessen Stamm-pflanze im Original nicht genannt ist) fort u. teilt folgende Befunde mit: Zus. $C_{17}H_{16}ON_2$. F. 193—194° (korr.). Swl. in W. mit gelber Farbe, 1 g l. sich bei 20° in 92,6 ccm 85%ig. A. u. krystallisiert daraus mit 2 H₂O. $C_{17}H_{16}ON_2 + HCl + 3 H_2O$, goldgelbe Nadeln. 1 g l. sich in 85 ccm W. bei 20°. Durch Einw. von Dimethylsulfat entstehen anscheinend quaternäre Salze. Die Base enthält kein OCH₃ u. wird durch sd. verd. KOH nicht verändert. Die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist gelb, beim Kochen mit H₂SO₄ erfolgt Zers. Bei der Zinkstaubdest. entsteht ein skatolähnlich riechendes Öl; Verss., darin Indol, Skatol u. Pyridin nachzuweisen, waren erfolglos. Beim Erhitzen mit CaO auf dunkle Rotglut entsteht eine farblose *Verb.* $C_{13}H_{11}N_2$ (Tafeln, F. 242—243°; $C_{13}H_{11}N_2 + HCl$, Nadeln) u. ein gelbes, bei 215—225° unscharf schm. Prod. von gleicher Zus. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 955—59. 973—76. 20/12. 1931.) OSTERTAG.

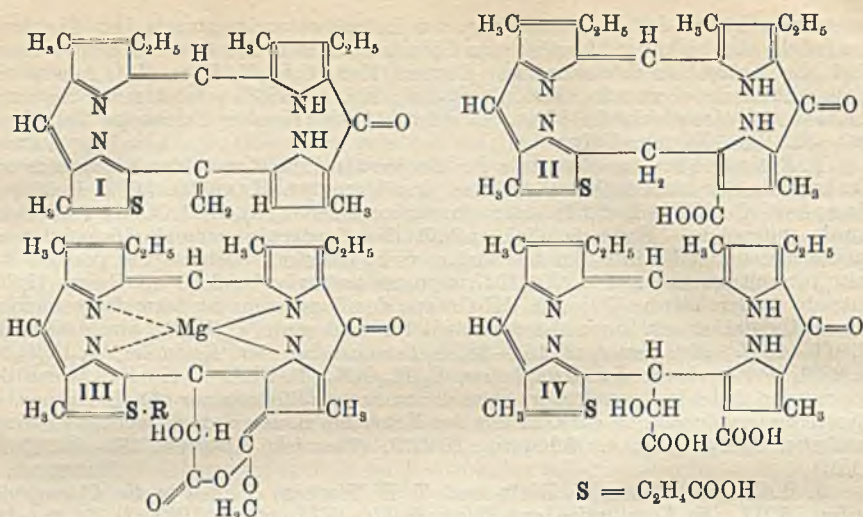
M. Karschulin, *Spektrographische Untersuchungen des Yohimbins*. Das Ab-

sorptionspektrum des Yohimbins bzw. der Yohimbosäure zeigt mit dem Spektrum des Indols, aber nicht des Chinolins gute Übereinstimmung. Bei der trockenen Vakuumdest. des Yohimbins entstehen zwei Körper: *Verb.* $C_9H_{11}N$, F. ca. 41°; scheint ein Methylhydroindol zu sein; *Verb.* $C_{10}H_{13}ON$; Kp. ca. 190°; scheint mit 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin ident. zu sein. (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb 5. 227—32. 1931. Zagreb, Univ.) MAUTNER.

V. Prelog, *Über das Sapogenin der Zuckerrübe*. Die Konst. des Sapogenins aus Zuckerrübe, das nach früheren Arbeiten von VAN DER HAAR (C. 1928. I. 526) u. REHORST (C. 1929. I. 2059) einer Oxycarbonsäure $C_{30}H_{46}(OH) \cdot COOH$ entspricht, wurde untersucht. Wahrscheinlich enthält das Sapogenin unempfindliche Doppelbindungen; durch Na in n-Butanol wird es nicht reduziert, doch zeigt es positive Rk. mit Tetranitromethan. Die COOH-Gruppe ist tertiär gebunden; mit konz. H_2SO_4 entsteht in der Wärme CO. Die OH-Gruppe des Sapogenins ist sekundär gebunden. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht eine *Ketosäure*, $C_{31}H_{46}O_3$, aus A. Nadeln, F. 160—200°. *Methylester*, F. 184—185°; *Semicarbazone der Ketosäure*, $C_{32}H_{51}O_3N_3$, F. 270°; *Semicarbazone des Methylesters*, $C_{33}H_{53}O_3N_3$, F. 235°. — Zwei C-Atome des Sapogenins sind leicht oxydierbar; eines davon ist in γ -Stellung zur COOH-Gruppe. — Durch weitere Oxydation entsteht aus der Ketosäure u. aus dem Sapogenin ein *Oxyketolacton* $C_{31}H_{46}O_4$ aus A. Schuppen, F. 273°. (Chemické Listy 25. 393—98. 25/10. 1931.) MAUTNER.

J. B. Conant, Emma M. Dietz und T. H. Werner, *Studien in den Chlorophyllreihen*. VIII. *Die Konstitution von Chlorophyll b*. (VII. vgl. C. 1931. II. 2622.) Die Analysen von Chlorophyll b u. seinen Umwandlungsprodd. Phaeophorbid b u. Rhodin g führten WILLSTÄTTER zu dem Schluß, daß in der b-Reihe noch ein besonderes O-Atom vorhanden sei. Neuere Analysen von FISCHER u. Mitarbeitern, sowie von den Vff. bestätigten dies. Doch war über die Natur dieses O-Atoms noch nichts auszusagen. Vff. wenden ihre in der a-Reihe bewährten Methoden an, die analoge Resultate ergeben. Die Ausbeuten sind sehr viel schlechter u. es treten mehr Nebenrkk. ein. Übersicht über die Ergebnisse (Tafel im Original). Die Annahme, daß die allomerisierten Körper der a-Reihe zwei H-Atome mehr enthalten (C. 1931. I. 3571) als die nicht allomerisierten wird auf Grund neuerer Ergebnisse widerrufen. Die einfachen Rhodine *Pyrorrhodin g* (I) u. *Rhodin l* (II) sind in Analogie zu setzen zum Pyrochlorin e u. Chlorin f; sie reagieren mit Semicarbazid zu *Semicarbazonen*, enthalten demnach einen Carbonylsauerstoff, dessen Stellung am β -C-Atom mutmaßlich ist. Durch die hier angemommene Formulierung erklärt sich der charakterist. Unterschied zwischen dem Rhodin- u. Porphyrinspektrum, indem im Rhodin die Konjugation der Doppelbindungen unterbrochen ist. Für *Chlorophyll b* wird die Formel III aufgestellt (R = Phetyl). *Methylphäophorbid b* (III, R = CH_3 , statt Mg 2 H) u. *Rhodin g* (IV) haben ebenfalls die Carbnnylgruppe, da auch sie Semicarbazone bilden. In Diphenyl bei 250° geben die Phäophorbide der b-Reihe ebenfalls CO_2 ab unter Abspaltung der Methoxygruppe. Bei der oxydierenden Verseifung (Phasenprobe) von Methylphäophorbid b u. *Rhodin g-trimethylester* entsteht ein Gemisch von *Rhodin i* u. seinem *Monomethylester*, das den „unstabilen Chlorinen“ der a-Reihe entspricht, u. daraus mit CH_2N_2 *Rhodin k-trimethylester* entsprechend dem Phäopurpurin VII. Wie dieses gibt Rhodin k-ester beim Erhitzen CO u. CO_2 ab u. spaltet mit h. $CH_3OH \cdot KOH$ unter Bldg. von Oxalsäure u. dem einfachen *Rhodin l* die $COCOOH$ -Gruppe ab. *Rhodin g* wird wie Chlorin e unter Entbindung von CO_2 durch Kaliummolybdicyanid oxydiert (*Rhodin n*). Die O_2 -Aufnahme bei der „Phasenprobe“ kommt im Gegensatz zur a-Reihe nicht zum Stillstand nach Absorption eines Mol. O_2 . — Bei der Pyrolyse von Rhodin g entsteht neben *Pyrorrhodin g* diesem isomer in relativ großen Mengen *Pyrorrhodin g-Porphyrin* u. neben *Rhodin l-monomethylester* das ihm isomere *Porphyrin II* bei der Pyrolyse von Rhodin k-monomethylester. Das erstere isomere Porphyrin ist als Oxyphylo-, das letztere als Oxyrhodoporphyrin zu betrachten.

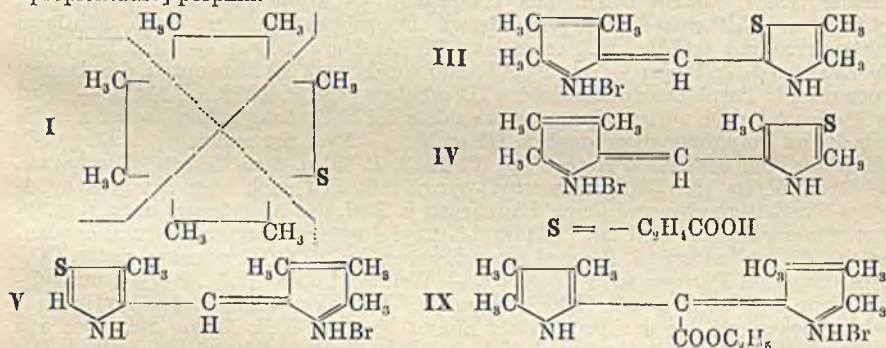
Versuche. *Pyrorrhodin g-methylester*, $C_{33}H_{36}O_3N_4$, Darst. in sd. Biphenyl, kristallisiert in dunkelroten Rosetten, F. 235° (Block); HCl-Zahl 13,5—14; Spektrum in Ä.: I. 649, II. 525, III. 560, IV. 595, E.-A. 454, in 16°/ig. HCl: I. 637, II. 573, III. 533, E.-A. 465. — *Pyrorrhodin g-Porphyrin-methylester*, $C_{33}H_{36}O_3N_4$, aus Ä. feine rote Nadeln, F. 228—230° (Block), HCl-Zahl 4, Spektrum in Ä.: IV. 517, III. 556, II. 595, I. 649, E.-A. 449, in 7°/o HCl (blaugrüne Lsg.): II. 570, I. 621 (III. 527), E.-A. 449. *Semicarbazone von Pyrorrhodin g-methylester*, $C_{34}H_{39}O_3N_3$, Darst. in Pyridin mit Semicarbazid-HCl u. calc. Na_2CO_3 , schwarz, körnig-kristallin, HCl-Zahl 7,5, Spektrum in



Ä. (rotbraune Lsg. mit roter Fluoreszenz): I. 656, IV. 516, III. 551, II. 600, E.-A. 460, in 9%ig. HCl (grüne Lsg. mit roter Fluoreszenz): I. 647, II. 550, E.-A. 478. *Semicarbazon von Methylphäophorbid b*, C₃₇H₄₁O₇N₇, schwarz mikrokristallin, HCl-Zahl 12,5, Spektrum in Ä. (olivgrüne, rot fluoreszierende Lsg.): I. 665, V. 515, II. 609, IV. 546, III. 561, E.-A. 463, in 16%ig. HCl (blaugrüne Lsg.): I. 660, III. 536, II. 603, E.-A. 476. *Semicarbazon von Rhodin g-trimethylester*, C₃₈H₄₃O₇N₇, schwarzes Pulver, HCl-Zahl 6; Spektrum in Ä. (olivbraune Lsg. mit roter Fluoreszenz): I. 662, IV. 514, II. 605, III. 552, E.-A. 460, in 9%ig. HCl (grüne Lsg.): I. 664, III. 564, II. 612, E.-A. 477. — *Rhodin n-monomethylester* hat die HCl-Zahl 18 u. zeigt in Ä. (rotbraune Lsg.) folgendes Spektrum: I. 651, IV. 520, II. 597, III. 556, E.-A. 457, in 20%ig. HCl (grüne Lsg. mit roter Fluoreszenz): I. 644, II. 585, III. 534, E.-A. 473. — *Rhodin k-trimethylester*, C₃₇H₄₀O₈N₄, HCl-Zahl 16, F. 250—252° (Block), Spektrum in Ä. (rosabraune Lsg., 50 mm-Schicht, 1 mg in 30 cem): I. 663, IV. 521, III. 559, VI. 607, E.-A. 458, in 20%ig. HCl: I. 661, II. 536, E.-A. 479. *Monomethylester von Rhodin k*, C₃₅H₃₈O₈N₄, Darst. durch Schütteln (5 Minuten) der Ä.-Lsg. des Triesters mit 1/10 Volumen an 25%ig. CH₃OH-KOH; HCl-Zahl 14, F. 206° (Block). *Monomethylester von Rhodin l*, C₃₃H₃₆O₅N₄, aus Ä. schwarz, körnig kristallin, F. 187° (Block), HCl-Zahl 16,5; Spektrum in Ä. (violettrote Lsg. mit roter Fluoreszenz): I. 651, IV. 518, III. 556, II. 596, E.-A. 455, in 20%ig. HCl: I. 640, II. 575, III. 534, E.-A. 469. — *Porphyrin 11-monomethylester*, C₃₃H₃₆O₅N₄, aus Ä. dunkelrotes mikrokristallines Pulver, HCl-Zahl 11,5, Spektrum in Ä. (rote, fluoreszierende Lsg.): V. 514, IV. 551, II. 644, III. 590 (I. 662), E.-A. 454, in 16%ig. HCl (blaugrüne Lsg. mit roter Fluoreszenz): I. 614, II. 566 (III. 524), E.-A. 463. — *Porphyrin 11-dimethylester*, C₃₄H₃₈O₅N₄, Darst. mit N₂CH₂ aus dem Monoester, aus Ä. dunkelrotes, kristallines Pulver, F. 185—187° (Block), HCl-Zahl 13. — *Rhodin l*, C₃₂H₃₄O₅N₄, umkristallisiert aus Aceton-CH₃OH, HCl-Zahl 15; Spektrum in 20%ig. HCl (Lsg. wie beim Monomethylester): I. 637, II. 584, III. 531, E.-A. 469. — *Rhodin l-dimethylester*, C₃₄H₃₈O₅N₄, Darst. durch Verseifung von Methylphäophorbid b, HCl-Zahl 17, in Spektrum u. Lösungsfarbe ident. mit Rhodin l. — *Semicarbazon von Rhodin l-dimethylester*, HCl-Zahl 10,5, schwarzes kristallines Pulver; Spektrum in Ä.: I. 669, IV. 513, II. 607, III. 552, E.-A. 465, in 14%ig. HCl: I. 650, III. 535, II. 594, E.-A. 574. — Bei der oxydativen Verseifung von Methylphäophorbid b werden 2 Rhodine mit der HCl-Zahl 11 u. 13,5 beobachtet, bei der Pyrolyse in sd. Biphenyl entsteht *Methylpyrophäophorbid b*, HCl-Zahl 21—22, in Lösungsfarbe u. Spektrum ident. mit Methylphäophorbid b. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4436—48. Dez. 1931.) NEUMANN.

H. Fischer und Julius Hierneris, *Über Heptamethylmonopropionsäureporphyrin, ein am Brückenkohlenstoff carbälhoxyliertes Pyromethan, sowie einige Pyrrole*. 42. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (41. vgl. C. 1932. I. 953.) Vff. synthetisieren Heptamethylmonopropionsäureporphyrin (I), von dem Isomere nur durch Verschiebung von Doppelbindungen denkbar sind, aber bei drei verschiedenen Synthesen nicht erhalten wurden.

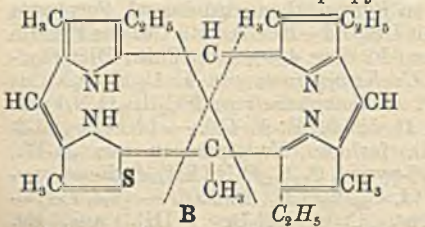
[3,4,3',4'-Tetramethyl-5,5'-dibrom]-pyrromethenbromhydrat (II) (vgl. C. 1927. I. 430), dessen Darst. verbessert wird, wird in der Bernsteinsäureschmelze mit den Methenen III u. IV kondensiert, die ihrerseits durch Kondensation von [2,3,4-Trimethyl-5-formyl]-pyrrol mit Hämopyrrol- bzw. Kryptopyrrolcarbonsäure erhalten werden. Ferner entsteht I auch eigenartigerweise aus den Methenen II u. V; letzteres wird aus [2,3,4-Trimethyl-5-formyl]-pyrrol u. Opsopyrrolcarbonsäure gewonnen. — Durch Einw. von SO_2Cl_2 auf [2,3,4-Trimethyl-5-carbäthoxy]-pyrrol wurde nebeneinander der 2-Aldehyd (VI) u. die 2-Carbonsäure (VII) erhalten. VI gibt ein Aldazin, bei der Verseifung die Aldehydcarbonsäure, die mit 2,3,4-Trimethylpyrrol zum [3,4,5,3',4'-Pentamethyl-5'-carboxy]-pyrromethenbromhydrat (VIII) kondensiert, das bei der Bromierung nicht in das entsprechende 5'-Brommethen überführbar ist. — [3,4,5-Trimethyl-2-glyoxylsäureester]-pyrrol (vgl. C. 1927. I. 430. 2430) kondensiert mit Trimethylpyrrol zu Hexamethylpyrrocarbäthoxymethenbromhydrat (IX), dessen Carbäthoxyrest sehr locker sitzt. Mit Glyoxylsäure kondensiert 2,3,4-Trimethylpyrrol zum Hexamethylpyrromethen, mit Glyoxylsäureäthylester zu dem IX entsprechenden Pyrromethen. Auch dieses spaltet sehr leicht CO_2 ab unter gleichzeitiger Dehydrierung zum Methen u. teilweiser Aufspaltung eines Pyrrolringes. Der Vers., IX mit 3,3'-Dipropionsäure-4,4'-dimethyl-5,5'-dibrompyrromethenbromhydrat zu kondensieren, führte nur zu dem schon von FISCHER u. E. JORDAN (C. 1930. II. 3038) erhaltenen [1,2,3,4,5,8-Hexamethyl-6,7-dipropionsäure]-porphin.



Versuche. [3,4,5,4',5'-Pentamethyl-3'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (III), F. 235°. — [3,4,5,3',5'-Pentamethyl-4'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (IV), F. 207°. — [3,4,5,3'-Tetramethyl-4'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (V), F. 228°. — [3,4,4'-Trimethyl-5,5'-dibrommethyl-3'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, Darst. durch k. Bromieren von III in Eg.; aus Eg. rote Nadeln. — [3,4,3'-Trimethyl-5,5'-dibrommethyl-4'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$, Darst. aus IV wie vorher. — [3,4,3'-Trimethyl-5-brommethyl-4'-propionsäure-5'-brom]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$, Darst. aus V durch h. Bromieren in Eg. — [Heptamethylmonopropionmethyl-ester]-porphin, $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4$ (I); zur Trennung von Pyrromethen wird das wl. Porphyrin aus konz. HCl -Eg.-Lsg. öfters ausgeflockt, k. mit CH_3OH - HCl verestert u. aus Pyridin in büschelförmig angeordneten Nadeln erhalten; F. über 420°; l. in Chlf., Dimethylanilin, Dioxan, Nitrobenzol, Acetonitril. — *Cu*-Komplexsalz von I, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cu}$; Spektrum in Chlf.: I. 560,7, II. 524,6. E.-A. 437. *Fe*-Komplexsalz von I, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4\text{FeCl}$; Spektrum in Pyridinhydratzinhydrat: I. 550,5, II. 520,0. E.-A. 446. — [2-Formyl-3,4-dimethyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (VI), farblose Nadelprismen aus A.-W., F. 108°. [2-Carboxy-3,4-dimethyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (VII), farblose, verz. Nadeln aus A., F. 243°. — Aldazin von VI, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 260°. — [3,4,3',4',5'-Pentamethyl-5-carbäthoxy]-pyrromethenbromhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (VIII), aus Eg. Nadeln, F. 202°. — [2-Formyl-3,4-dimethyl-5-carboxy]-pyrrol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, Darst. durch Verseifung von VI, aus CH_3OH schwach grüne Kristalle, F. 229°. — [2,5-Dicarboxy-3,4-dimethyl]-pyrrol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, Darst. durch Verseifung von VII. — 3,4-Dimethylpyrrol, Darst. aus dem vorhergehenden Pyrrol, Kp.₁₄ 66°, F. 33°; farblose Plättchen, EHRLICHsche Rk. k. intensiv blauviolett, Geruch benzenähnlich. — [3,4,5,3',4',5'-Hexamethyl]-pyrrocarbäthoxymethenbromhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (IX), aus wenig A. mit der doppelten Menge Ä. goldglänzende Nadeln, F. 141°. — [3,4,5,3',4',5'-Hexamethyl]-

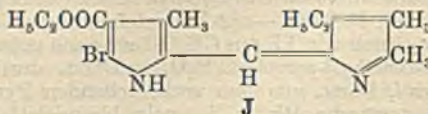
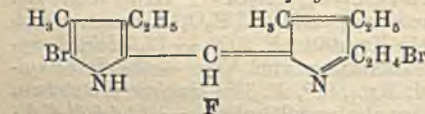
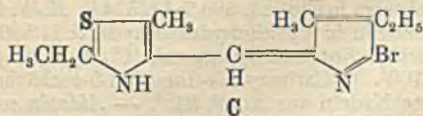
pyrrocarbäthoxymethan, $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (X), aus CH_3OH farblose Prismen, F. 167°. — [3,4,3',4',5'-Pentamethyl-5-carboxy]-pyromethenbromhydrat, $C_{15}H_{19}O_2N_2Br$ (VIII), umkrystallisiert aus Eg. F. 247° (Zers.). (LIEBIGS Ann. 492. 21—35. 31/12. 1931. München, Techn. Hochsch.) NEUMANN.

H. Fischer und Hans Konrad Weichmann, *Synthesen von 6-Äthylphylloporphyrin und γ -Methylmesoporphyrin. Synthetisch-analytische Beiträge zur Kenntnis von Chloroporphyrin e_3 (Phylloporphyrin-6-carbonsäure)*. 43. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (42. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des Phylloporphyrins ist von H. FISCHER u. Mitarbeitern synthet. (C. 1930. II. 924) u. analyt. (C. 1931. II. 247) bewiesen. Vff. synthetisieren weitere Porphyrine mit dem „Phylloprinzip“ (vgl. C. 1931. I. 3240) zur Unters. der Frage, ob die Eigentümlichkeiten des Phylloporphyrins immer auftreten mit dem „Phylloprinzip“. Das 6-Äthylphylloporphyrin (B) wird zuerst gemäß der ausgezogenen Diagonale erhalten, wozu das bekannte (C. 1928. I. 528) Pyromethen (D) u. das Pyromethen (C) verwendet wurden. Letzteres entsteht aus Xanthopyrrolcarbonsäure (C. 1926. I. 2102), bei deren Darst. in größeren Mengen es vorteilhafter ist, statt der Umsetzung mit Methoxymethylmalonester [2-Carbäthoxy-3-methyl-5-äthyl]-pyrrol in den 4-Aldehyd u. diesen mit Acrylsäure usw. in das Endprod. überzuführen; sie wird in den Xanthopyrrolcarbonsäurealdehyd übergeführt, dieser mit Opsopyrrol gekuppelt u. das so erhaltene Pyromethen durch Bromierung in C übergeführt. Bei der Brenzweinsäureschmelze (135°) entsteht neben dem Hauptprod. — Ätioporphyrin I — Mesoporphyrin V u. 6-Äthylphylloporphyrin, dessen Doppelspektrum erst nach häufigem Fraktionieren mit 0,5%ig. HCl erscheint. Die Ausbeute betrug — auch bei völlig substituierten β -Stellungen — nur 1%. Weiter wurde noch als Nebenprod. die theoret. zu erwartende Porphinmonocarbonsäure III erhalten (vgl. C. 1929. II. 3144). — Wird das Methen (C) noch aufbromiert, was besonders bei Belichtung gelingt, so ist nur die Ausbeute an Porphinmonocarbonsäure III erhöht. — Nach der gestrichelten Diagonale wird B aus dem bekannten Methen (E) (C. 1929. I. 85) u. dem Methen (F) erhalten. Das für F nötige [2,3-Diäthyl-4-methyl]-pyrrol läßt sich auch über das [3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy]-pyrrol durch Einführung u. Red. des Acetylrestes nach WOLFF-KISINER erhalten; es wird mit [2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carboxy]-pyrrol kondensiert u. die unbeständige Pyromethencarbonsäure in HCOOH sogleich unter CO_2 -Abspaltung zum Pyromethen F bromiert. — Weiter wird das [2,3-Diäthyl-4-methyl]-pyrrol zum 5-Aldehyd u. mit HCOOH zum [3,3'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetraäthyl]-pyromethen umgesetzt; bei der Bromierung nimmt letzteres 5 Br-Atome auf. Das aus E u. F erhaltene B ist mit dem aus C u. D erhaltenen ident. — Mesophylloporphyrin (G) entsteht bei der 2-ständigen Brenzweinsäureschmelze (135—145°) aus dem Methen (C) u. dem [3-Äthyl-4,5,3'-trimethyl-4'-propionsäure-5'-brom]-pyromethenbromhydrat (C. 1929. I. 85); daneben ließ sich Mesoporphyrin II isolieren. Die γ -Methylgruppe läßt sich in G durch HCl-Luft oxydieren. — Chloroporphyrin e_3 , dem nach den analyt. Unters. die Formel H zukommt, wird aus dem Pyromethen (C) u. dem Pyromethen (J) nicht erhalten; es ließ sich nur Phyllo-, Pyro- u. Rhodoporphyrin isolieren. — Bei der Behandlung von Hämopyrrolaldehyd mit SO_2Cl_2 entstand Opsopyrrolaldehyd, ident. mit dem früher (C. 1929. II. 3141) aus Kryptopyrrolaldehyd erhaltenen. Die Darst. des Opsopyrrolmethens (C. 1928. II. 249) wird verbessert.



G wie B, aber statt C_2H_5 S

H wie B, aber statt C_2H_5 COOH



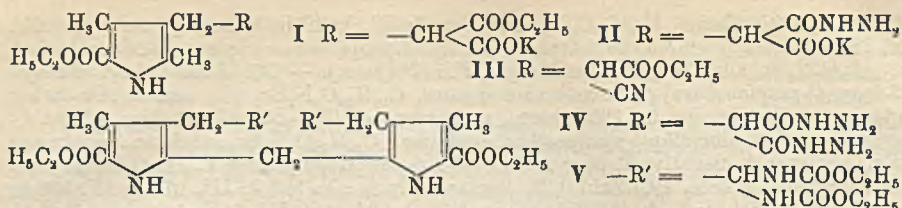
Versuche. [2-Formyl-3-methyl-4-propionsäure-5-äthyl]-pyrrol (Xanthopyrrolcarbonsäurealdehyd), $C_{11}H_{15}O_2N$, Darst. mit $HCN-HCl$, gelbe, lange Nadeln, F. 170°

(korr.) *Semicarbazon*, $C_{12}H_{18}O_3N_4$, aus Pyridin-W. keilförmig zugespitzte Krystalle, F. 239° (korr.). — [3,3'-*Dimethyl-4,5'-diäthyl-4-propionsäure*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{18}H_{25}O_2N_2Br$, aus Eg. goldgelbe Nadeln, F. 187° (korr.). — [3,3'-*Dimethyl-4,5'-diäthyl-5-brom-4'-propionsäure*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{18}H_{23}O_2N_2Br_2$ (C), aus Eg. Cu-farbig glänzende Nadeln, die bei 195° (korr.) verkohlen. — [3,3'-*Dimethyl-4-äthyl-5-brom-4'-propionsäure-5'-bromäthyl*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{18}H_{23}O_2N_2Br_3$, violette Nadeln aus Eg., Perbromrk. negativ, F. über 280°. — 6-*Äthylphyllporphyrin*, $C_{35}H_{46}O_4N_4$ (B), aus Ä. sehr feine Nadeln, HCl-Zahl 0,23, Spektrum in Ä.: V. 503,7; III. 579,2; IV. 536,9; I. 633,6; (II. 604,5); E.-A. 440,9; in 5%_{ig}. HCl: I. 604,9; II. 555,3; E.-A. 442,3. *Methylester von B*, $C_{35}H_{44}O_4N_4$, Darst. mit h. $CH_3OH-HCl$, aus Pyridin- CH_3OH Nadeln, F. 275° (korr.), spektralident. mit B. — [2-*Carbäthoxy-3-methyl-4-äthyl-5-acetyl*]-pyrrol, $C_{12}H_{17}O_3N$, aus Ä.-W. weiße quadr. Prismen, F. 96° (korr.). — [2,3-*Diäthyl-4-methyl-5-formimidchlorhydrat*]-pyrrol, $C_{15}H_{17}N_2Cl$, Darst. aus [2,3-*Diäthyl-4-methyl*]-pyrrol mit HCN-HCl in absol. Chlf.-Ä.; Nadeln, F. 183° (korr.); bei der Verseifung mit verd. NaOH entsteht [2,3-*Diäthyl-4-methyl-5-formyl*]-pyrrol, $C_{10}H_{15}ON$, aus W. farblose stumpfe Rauten oder Nadeln, F. 70° (korr.). — [3,3'-*Dimethyl-4,4',5,5'-tetraäthyl*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{19}H_{29}N_2Br$, Darst. aus [2,3-*Diäthyl-4-methyl*]-pyrrol mit $HCOOH$, aus Eg. Prismen, Zers. bei 180° (korr.); *freie Base*, aus A. goldbraune Nadeln, F. 116° (korr.), wird bei der Bromierung im Licht ohne Lösungsm. in ein *Pyrromethenbromhydrat*, $C_{19}H_{27}N_2Br_2$, übergeführt, purpurviolett glänzende Prismen, F. über 280°, enthält kein Perbrom; die freie Base krystallisiert nicht. — [1,3'-*Dimethyl-3,4'-diäthyl-5-brom-5'-bromäthyl*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{23}N_2Br_2$ (F), aus Eg. blaue Prismen, F. über 280°; *freie Base*, $C_{17}H_{23}N_2Br_2$, aus A. braune Nadeln, F. 150° (Zers.). — γ -*Methylmesoporphyrinmethylester*, $C_{29}H_{44}O_4N_4$ (entsprechend G), aus Pyridin- CH_3OH schräg abgeschnittene Nadeln, F. 245° (korr.); Spektrum in Ä.: III. 583,0; IV. 542,8; I. 632,4; (II. 606); E.-A. 449,8. — [3,4',5'-*Trimethyl-3'-äthyl-4-carbäthoxy*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{23}O_2N_2Br$; Darst. aus [2-*Formyl-3-methyl-4-carbäthoxy*]-pyrrol (C. 1926. II. 574) u. Hämopyrrol; aus Eg. gold- bis orangefarbige Stäbchen, F. 208° (korr.). Durch Bromierung in Eg. entsteht [3,4',5'-*Trimethyl-3'-äthyl-4-carbäthoxy-5-brom*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br$ (J), gelbe Nadeln aus Eg. bei 228° (korr.), Zers. — [3,5,3'-*Trimethyl-4-propionsäure-4'-äthyl-5'-brom*]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$, Darst. durch Bromierung des nach C. 1929. II. 3141 erhaltenen Pyrromethens in Eg., orange Prismen, F. 240°. — [2-*Äthyl-3- β -methylmalonmethylester-4-methyl-5-carbäthoxy*]-pyrrol, $C_{16}H_{23}O_6N$, weiße abgeschrägte Stäbchen, F. 140° (korr.); der entsprechende *Äthylester*, $C_{18}H_{29}O_6N$, Nadeln, F. 86° (korr.). — *Beständigkeitsprüfungen* von Chloroporphyrin c_4 im Vergleich mit anderen γ -methylsubstituierten Porphyrinen s. Original. — Nach der Einw. von 20%_{ig}. HCl-Luft auf Chloroporphyrin c_4 ließ sich Chloroporphyrin c_6 isolieren, nach der Einw. von 18%_{ig}. HCl-O₂ in der Hitze auf Chloroporphyrin e_6 Rhodoporphyrin- γ -carbonsäure. (LIEBIGS Ann. 492. 35—65. 31/12. 1931.)

NEUMANN.

Hans Fischer und Erwin Thurnher, *Über Isouroporphyrin II, sowie Curtiuschen Abbau in der Pyrrolreihe*. 28. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (27. vgl. C. 1931. I. 2483.) *Ag-, Mg-, Zn-, Ni-Komplexsalz* des Isouroporphyrins II (C. 1927. II. 1707) werden dargestellt u. dieses selbst weiter untersucht. Die Methode von CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 54 [1921]. 1430) zur Darst. von α -Aminosäuren hat sich beim Isouroporphyrin II nicht durchführen lassen. Das Ester-Kaliumsalz (I) wurde ins Hydrazid (II) übergeführt. Der Triäthylester (I entsprechend) gibt mit Hydrazin das Dihydrazid, das beim Erhitzen [2,4-*Dimethyl-5-carbäthoxy*]-pyrrol liefert. — Ferner wurde aus dem [2,4-*Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy)-äthyl-5-carbäthoxy*]-pyrrol (III), dessen Darst. verbessert wird, das Cyanhydrazid erhalten. Mit HNO_2 entstehen die *Azide*, die sich mit A. zu den *Urethanen* umsetzen lassen; zu den Aminen gelangt man von hier aus nicht. Das [3,3'-*Dimethylmalonäthylester-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy*]-pyrromethan liefert mit Hydrazin des Tetrahydrazid (IV), das sich in Azid u. Urethan überführen läßt, wobei das Pyrromethan zum Pyrromethen (V) oxydiert wird. Der Isouroporphyrin II-oktamethylester gibt in guter Ausbeute das *Oktahydrazid*, das *Oktazaazid* ist explosiv. — Mit konz. HNO_3 entsteht aus Isouroporphyrin II im Gegensatz zu Uro- u. Koproorphyrin ein *Mononitroporphin*. Die Chlorin-Rk. ist beim Isouroporphyrin II-Oktamethylester-Fe-Komplexsalz positiv.

Versuche. [2,4-*Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carboxohydrazid)-äthyl-5-carbäthoxy*]-pyrrol, $C_{13}H_{18}O_3N_4$, aus HCl-NH₃ weiße Nadeln F. 192°. [2,4-*Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carboxoazid)-äthyl-5-carbäthoxy*]-pyrrol ist unbeständig u. wird nach der Darst. u.



Trocknung gleich mit absol. A. in [2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyamino)-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$, aus A. feine Prismen, F. 226°, übergeführt. — [2,4-Dimethyl-3- β -methylmalonsäuredihydrazid-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_5$, aus A. Nadeln, F. 222°. Mit HNO_2 wird das unbeständige [2,4-Dimethyl-3- β -methylmalonsäurediäzid-5-carbäthoxy]-pyrrol erhalten, das mit A. in [2,4-Dimethyl-3- ω -dicarbäthoxyaminoäthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$, aus A. weiße Nadeln F. 172°. — Tetraalkiumsalz des symm. Isouroporphyrin II-tetramethylesters, $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{N}_4$, Spektrum in W.: I. 612,2, II. 563,9, III. 538,7, IV. 504,2. — Deriv. v. des Isouroporphyrin II-oktamethylesters: Ag-Komplexsalz, $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Ag}$, aus Chlf.- CH_3OH in Ameiseneiern ähnlichen Krystallen, F. 315°; Spektrum in Chlf.: I. 561,3, II. 526,4. — Mg-Komplexsalz, $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Mg}$, aus Chlf.- CH_3OH Prismen, F. 239°; Spektrum in Chlf.: I. 583,4, II. 546,0. — Ni-Komplexsalz, $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Ni}$, aus Chlf.-A. Rhomben, F. über 300°. — Zn-Komplexsalz, $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Zn}$, aus Chlf.-A. „Ameiseneier“, F. über 300°. — Mononitroderiv. $\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{O}_{18}\text{N}_5$, aus Chlf.- CH_3OH Prismen, F. 240°; Spektrum in Chlf.: I. 629,1, II. 574,1, III. 537,9, IV. 504,2, in HCl: I. 620,6, II. 573,0. — Fe-Komplexsalz des Mononitroderiv., $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{O}_{18}\text{N}_5 \cdot \text{FeCl}$, aus Chlf.-A. Prismen, F. 279°. — Cu-Komplexsalz des Mononitroderiv. $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{O}_{18}\text{N}_5\text{Cu}$, aus Chlf.-A. Nadelchen, F. 280°. — Ag-Komplexsalz des Mononitroderiv. $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{18}\text{N}_5\text{Ag}$ Chlorin; die Ausbeute ist sehr gering, der Nachweis nur spektr. in Ä. I. 654,0, II. 490,0. — Isouroporphyrin II-oktahydrazid, $\text{C}_{10}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{N}_{20}$, Reinigung aus HCl-NH_3 , bis 300° kein F. — [3,3'-Di- β -methylmalonsäuredihydrazid-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy]-pyrromethan, $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_{10}$, aus HCl-NH_3 , Nadeln, F. 155°; sehr hygroskop. Über das unbeständige [3,3'-Di- β -methylmalonsäurediäzid-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy]-pyrromethan entsteht dann [3,3'-Di-(ω -dicarbäthoxyaminoäthyl)-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy]-pyrromethan, $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{O}_{15}\text{N}_6$, rote Nadeln, F. 266°. (Ztschr. physiol. Chem. 204. 68—80. 5/1. 1932. München, Techn. Hochsch.)

NEUMANN.

Hans Fischer und Erich Haarer, Über Uroporphyrin aus Muschelschalen. 29. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (28. vgl. vorst. Ref.) H. FISCHER u. K. JORDAN (C. 1930. II. 3574) isolierten Konchoporphyrin aus Perlmuschelschalen. Vff. untersuchen Pterin vulgaris SCHUM. aus dem Pers. Golf. Aus dem in der Kugelmühle zerkleinerten Material wurde krystallisiertes Uroporphyrin erhalten, dessen Oktamethylester (F. 293°) mit dem aus PTRY-Harn gewonnenen keine Depression im Misch-F. gab; mit 1%ig. HCl wurde auch hier zum Koporphyrin I decarboxyliert. — Daneben wurde aus den Muscheln noch ein Ester vom F. 274° mit 6 Methoxylen erhalten. — Muschelversteinerungen aus verschiedenen Zeitaltern gaben mit der Fluoreszenzmethode z. T. eine schwache Rotfluoreszenz ähnlich den Porphyrinen, jedoch von diesen verschieden durch hellgelbes (statt rotes) Aufleuchten bei schärferer Filtrierung. (Ztschr. physiol. Chem. 204. 101—04. 5/1. 1932.)

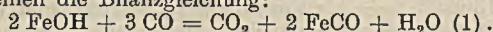
NEUMANN.

C. J. Watson, Über Stercobilin und Porphyrine aus Kot. I. Mitt. Urobilinogen, von FISCHER u. MEYER-BETZ (Ztschr. physiol. Chem. 75 [1911]. 232) aus patholog. Harn krystallisiert erhalten, ist im n. Harn höchstens in Spuren vorhanden, während der Kotextrakt immer EHRLICHS Rk. u. die Fluoreszenzprobe mit Zn-Acetat gibt. Vff. geht die noch unentschiedene Frage an, ob Stercobilinogen mit dem Urobilinogen ident. ist. Einzelheiten der Stuhlverarbeitung im Original. Es wird nach der Aufarbeitung über HCl ein Cl-haltiges Prod. erhalten, II. in Chlf., A., Eg., Aceton, NH_3 , wl. in W. u. Säuren, zwl. in Ä., unl. in Pae.; es zeigt Urobilinspektrum, mit Zn-Acetat entsteht intensivste Fluoreszenz, spektr. ident. mit der des Urobilins aus Mesobilirubinogen; die Farbekraft des Stercobilins ist größer als die des Mesobilirubinogens. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß die bekannte Umwandlung des Mesobilirubinogens im Sonnenlicht sich unter der Hg-Quarzlampe nicht vollzieht. Die zu Dendriten angehäuft dicroit. Prismen haben die Zus. $\text{C}_{33}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}$; mit $\frac{1}{20}$ -n. NaOH wird ein prakt. Cl-freier Körper erhalten, dem die Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4$ zukäme, doch

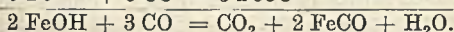
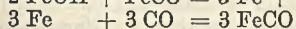
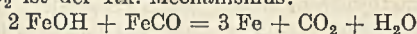
sind die Formeln noch nicht endgültig. — Beim Eg.-HJ-Abbau des Chlorhydrats nach FISCHER u. RÖSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65 [1912]. 1579) wird neben einer Pyrrolfraktion ein kristallisiertes Prod. (F. 159^o) vom Habitus der Bilirubinsäuren erhalten, bei der HNO₃-Oxydation kein Methyläthylmaleinimid. — Das früher (FISCHER u. HENDSCHEL, C. 1931. II. 856) beobachtete Chlorin wird reichlich im Stuhl eines chlorophyllfrei Ernährten nachgewiesen. — Im Stuhl wurde in allen Fällen eine schwarze, nicht kristallisierte, mit CH₃OH veresterbare Substanz gefunden; sie ist spektr. ähnlich dem Stercobilin, jedoch unl. in Chlf. u. Ä., ohne EHRLICHS u. Zn-Acetat-Rk. — *Deutero-* u. *Koproporphyrin* wurde zeitweilig im Stuhl gefunden; ersteres wurde einmal kristallisiert erhalten u. als dem Typus I zugehörig festgestellt; nach fleischfreier Kost war es in diesem Fall nicht mehr zu beobachten. Bei einem Fall von hämolyt. Ikterus wurde schon bei fleischfreier Kost viel Deuteroporphyrin im Stuhl gefunden, 5 Wochen nach der Entmilzung nichts mehr. Koproporphyrin wurde bei perniziöser Anämie in vermehrter Menge gefunden, auch bei fleischfreier Kost; in einem Fall ließ es sich kristallisiert isolieren. (Ztschr. physiol. Chem. 204. 57—67. 5/1. 1932. München, Techn. Hochsch.) NEUMANN.

E. Biochemie.

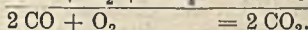
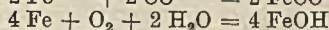
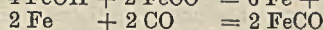
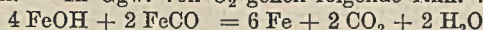
Erwin Negelein, *Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure durch grüne und mischfarbene Hämine*. Während rotes Häm in dann CO absorbiert, wenn man ihr Fe reduziert, wird CO von grünen u. mischfarbenen Häminen absorbiert, wenn letztere in NaOH ohne Red.-Mittel mit CO geschüttelt werden. Pro Mol. Häm in werden 1,5 bis 2 Moll. CO aufgenommen. Bei der Rk. wird CO durch das Fe der Hämine zu CO₂ oxydiert. Bedeutet FeOH Häm in u. FeCO die CO-Verb. des reduzierten Hämins, so besteht im allgemeinen die Bilanzgleichung:



Da O₂ das 2-wertige Fe des FeCO zu FeOH oxydiert (womit die Anfangsbedingungen der Gleichung (1) immer wieder hergestellt werden) findet in Ggw. von O₂ katalyt. Verbrennung von CO zu CO₂ statt, jedoch nur, wenn der O₂-Druck in den Gefäßen so niedrig gehalten wird, daß immer ein Teil des Häm in-Fe als FeCO vorliegt. FeOH reagiert also nicht direkt mit CO, sondern nur mit CO, das an Fe gebunden ist. Bei Abwesenheit von O₂ ist der Rk.-Mechanismus:



Danach ist zur Einleitung der Rk. erforderlich, daß sich eine kleine Menge FeCO bildet, also wenig 3-wertiges Häm in-Fe reduziert wird. Dies geschieht in alkal. Lsgg. der grünen u. mischfarbenen Hämine durch intramolekulare Rk. zwischen dem Häm in-Fe u. seinem Porphyrin. — In Ggw. von O₂ gehen folgende Rkk. vor sich:



Bei dieser Katalyse wirken 2 verschiedene Fe-Verbb. zusammen, von denen die eine den O₂, die andere das CO „aktiviert“. Daß daneben die Rk. FeCO + O₂ vor sich geht, ist unwahrscheinlich, aber nicht auszuschließen. (Biochem. Ztschr. 243. 386—95. 30/12. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.) KOBEL.

E₁. Enzymchemie.

A. Staffe, *Wirkung der Katalase sauerstoffsparend?* Für die Ansicht THUNBERGS (C. 1922. III. 181), daß die Katalase ein für den Körperbedarf O₂ freimachendes, also O₂-sparendes, ökonomisierendes Ferment sei, sprechen die Befunde, daß das Blut in der O₂-armen Atmosphäre des Hochgebirges katalasereicher ist. Der an Kühen im Tiroler Hochgebirge festgestellte Anstieg der originären Milchkatalase, ihre nach Steigarbeit u. bei Kälteeinw. erhöhte Menge werden im gleichen Sinne gewertet. (Biochem. Ztschr. 243. 380—85. 30/12. 1931. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur, Inst. f. Molkereiwesen u. landwirtschaftl. Bakteriologie.) KOBEL.

H. Pringsheim, H. Borchardt und H. Hupfer, *Zur Kenntnis der Stärke. Über den enzymatischen Grenzabbau und das Komplement der Amylasen*. (Vgl. WEIDENHAGEN u. WOLF, C. 1931. I. 1120.) Vff. kritisieren verschiedene Punkte der zitierten Arbeit

von WEIDENHAGEN u. WOLF, insbesondere die Benutzung von ZULKOWSKY-Stärke beim Nachweis des Amylasekomplementes sowie das von jenen Autoren angewendete Verf. zur Herst. von nicht reduzierendem Grendextrin. Sie geben ferner einige neue Vers.-Reihen, die die begünstigende Wrkg. der Stärkespaltung durch maltasefreies Hefeautolysat demonstrieren u. lehnen die Auffassung von WEIDENHAGEN u. WOLF ab, daß das Amylasekomplement der Hefe nicht existiere. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 633—43. Okt. 1931. Berlin, Univ.) OHLE.

Rudolf Weidenhagen, *Zur Kenntnis der Stärke. Über den enzymatischen Grenzabbau und das Komplement der Amylasen. Erwiderung auf die vorstehende Arbeit von H. Pringsheim, H. Borchardt und H. Hupfer.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 644—46. Okt. 1931. Berlin, Inst. f. Zucker-Ind.) OHLE.

H. Pringsheim, *Zur Kenntnis der Stärke. Über den enzymatischen Grenzabbau und das Komplement der Amylasen. Schlußbemerkung.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 647. Okt. 1931. Berlin, Univ.) OHLE.

Edgar Stedman und Ellen Stedman, *Studien über die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung. III. Die hemmende Wirkung gewisser synthetischer Urethane auf die Wirksamkeit der Leberesterase.* (II. vgl. C. 1929. II. 160; vgl. auch C. 1931. II. 843.) Untersucht wird die Einw. von Urethanen, deren pupillenverkleinernde Wrkg. in den früheren Arbeiten festgestellt wurde, auf die Spaltung von Methylbutyrat bzw. Tributyrin durch Leberesterase. Dabei wird eine durch sehr kleine Mengen der Urethane bewirkte Hemmung der Leberesterase ermittelt. Das wirksamste der untersuchten Urethane, das Hydrochlorid des *Methylcarbaminsäurem-dimethylaminophenylesters*, hemmt die Hydrolyse von Tributyrin zu 50% in einer Konz. von 1:50000000, die des Methylbutyrates in etwa dem gleichen Ausmaße in einer Konz. von 1:13000000. — Als Enzymmaterial diente nach WILLSTÄTTER hergestellte Schweineleberesterase. Untersucht wurden drei Reihen von Urethanen: Die *N-Methylurethane* des *o*-, *m*- u. *p*-Oxybenzylidimethylamins, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, der *o*-, *m*- u. *p*-Dimethylaminophenylester der Methylcarbaminsäure, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, u. die *N-Methylurethane* der α -, *o*-, *m*- u. *p*-Oxyphenyläthylidimethylamine, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, u. zwar in Form ihrer Chlorhydrate u. ihrer Jodmethylate. Die 3 Reihen werden als Benzyl-, Phenyl- bzw. Miotinreihe bezeichnet; unter *Miotin* verstehen Vff. das *N-Methylurethan* des α -*m*-Oxyphenyläthylidimethylamins wegen seiner besonders ausgeprägten miot. Wrkg. (vgl. II. Mitt.). — Die relative Wrkg. der Isomeren wird bei Spaltung von Methylbutyrat gefunden für Chlorhydrate bzw. Jodmethylate: Phenylserie $m > p > o$ bzw. $m \cong p > o$; Benzylserie $m > p > o$ bzw. $p > o > m$; Miotinserie: $m = p > o$ bzw. $o > p \cong m$; für die Spaltung des Tributyrins wird für Chlorhydrate bzw. Jodmethylate gefunden: Phenylserie $m > p \cong o$ bzw. $o > p = m$; Benzylserie $o > m > p$ bzw. $p > o > m$; Miotinserie $m > o > p$ bzw. $o > p = m$. In jedem Falle ist die hemmende Wrkg. bei alkal. Rk. ($pH = 8,9$) größer als bei $pH = 6,8$. Im allgemeinen üben die Jodmethylate eine beträchtlich kleinere hemmende Wrkg. aus als die Chlorhydrate. Die relativen Hemmungswrkgg. der verschiedenen Urethane korrespondieren nicht mit ihren relativen miot. Wrkgg. Ein solches Korrespondieren kann selbst unter der Annahme, daß die gesamte physiolog. Wrkg. der Urethane auf ihrer die Esterasen hemmenden Wrkg. beruht, nicht erwartet werden. — Den Mechanismus der Hemmungswrkg. stellen sich Vff. folgendermaßen vor: Obwohl die Urethane Ester sind, werden sie von der Esterase nicht oder nur außerordentlich langsam hydrolysiert. Da sie jedoch eine ungeheuer viel größere Affinität zu dem Enzym haben als Methylbutyrat bzw. Tributyrin, wird in ihrer Ggw. vorzugsweise eine Urethan-Esteraseverb. gebildet, so daß infolge der Unfähigkeit der Esterase zur Spaltung der Urethane, die Hydrolyse der n. Substrate verhindert wird. Es wird hier auf die ähnliche Erklärung von WILLSTÄTTER u. Mitarbeitern (C. 1927. II. 1155) für die Erscheinungen bei Spaltung von Mandelsäureäthylester durch Leberesterase in Ggw. gewisser Ketosäureester hingewiesen. Die relative Hemmungswrkg. der Urethane wird als Maß für ihre Affinitäten zur Esterase angesehen. Die oben erwähnten Resultate können am besten durch Annahme von adsorptiv wirkenden Affinitäten erklärt werden. Daneben müssen aber außer der Adsorption noch andere Beziehungen zwischen Enzym u. Urethan bestehen, über deren Natur noch nichts ausgesagt werden kann. (Biochemical Journ. 25. 1147—67. 1931. Edinburgh, Univ.) HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

K. Mothes, *Die natürliche Regulation des pflanzlichen Eiweißumsatzes*. Aus verschiedenen Pflanzen (besonders Küchenzwiebeln) wird eine acetonlösliche Substanz isoliert, die in reduzierter Form Proteasen aktiviert, in oxydierter Form hemmt. Mit Nitroprussidnatrium reagiert sie wie Sulfhydrilkörper. Auf die Rolle des Regulators im Blühstadium, bei der Fruchtreife u. im Ruhezustand, sowie auf den aus den Unterss. sich ergebenden Zusammenhang zwischen Eiweißumsatz u. Atmung wird hingewiesen. (Naturwiss. 20. 102—03. 5/2. 1932. Halle, Botan. Inst. d. Univ.) G. V. SCHULTZ.

H. Kautsky und A. Hirsch, *Neue Versuche zur Kohlensäureassimilation*. Blätter von verschiedener Herkunft werden belichtet u. dabei die zeitliche Änderung der Fluoreszenzhelligkeit des Chlorophylls beobachtet. Je größer der in chem. Energie umgewandelte Anteil der absorbierten Strahlung ist, desto geringer ist die Fluoreszenzhelligkeit des Chlorophylls. Die Ergebnisse werden an Hand einer schemat. Darst. erläutert. Die Verss. sind bei 30, 0° u. bei Vergiftung mit HCN ausgeführt worden. Normale Assimilation stellt sich erst einige Min. nach Belichtungsbeginn ein. Das Assimilationsferment kommt erst während der Belichtung zur Wrkg. Es existiert eine Induktionszeit der Assimilation. Als Primärvorgang stellt sich eine rein photochem. Rk. dar, die durch HCN u. Temp.-Änderung nicht beeinflusst wird, wobei außerordentlich rascher Anstieg der Fluoreszenzhelligkeit bis zu einem Maximum erfolgt. Die vorliegenden Verss. sprechen im großen u. ganzen für die Anschauungen von WILLSTÄTTER über die Assimilation. (Naturwiss. 19. 964. 27/11. 1931. Heidelberg, Univ.) SCHÖBERL.

E. Glimm und St. Halasa, *Über die Verteilung des Jods im Getreidekorn*. Die J-Konz. ist in den Spitzen des Getreidekornes am höchsten, im Mittelstück am niedrigsten. Der J-Geh. des Keimlings liegt dazwischen. In der ganzen Pflanze verteilt sich das J, absol. genommen, ziemlich gleichmäßig über Halm, Wurzel u. Ähre. Die Wurzel ist relativ am jodreichsten, das Korn am jodärmsten. Die Tatsache, daß die zum Absterben verurteilten Teile der Pflanze am jodreichsten sind, während das zur Fortpflanzung bestimmte Korn am jodärmsten ist, läßt ebenso wie die relative J-Armut des Keimlings den Schluß zu, daß bei den untersuchten Cerealien J-Überschuß herrscht. Nur ein geringer Teil des in den Pflanzen aufgefundenen J hat biogene Aufgaben. Es ist zu folgern, daß künstliche Zufuhr von J in den untersuchten Fällen unnötig war, u. daß das synthet. nicht jodhaltige Düngemittel gegenüber dem Chilesalpeter durch diesen J-Mangel eine geringere Wertigkeit nicht hat. (Biochem. Ztschr. 243. 88—96. 7/12. 1931. Danzig-Langfuhr, Inst. f. Nahrungsmittelchem. u. landw. Gewerbe.) WADEHN.

David I. Macht, *Wirkung einiger anorganischer und organischer Quecksilberverbindungen auf das Wachstum von Lupinus albus*. Während sich anorgan. Verbb. durchwegs als sehr schädlich erwiesen, war die Schädigung bei organ. Verbb. geringer: *Mercuriochrom*, *Monohydroxymercuridijodoresorcinphthalein* (*Merodicein*), *Dimercuri-mercuriochrom* u. *Monomercurifluorescein* (*Flumerin*) setzten das Wachstum nur auf etwa 80—25% herab, wenn sie in Konz. von 1:5000 bis 1:20000 gegeben wurden, während *Nitroanhydrohydroxymercuri-o-kresol* u. *Natriumäthylmercurithiosalicylat* in gleichen Konz. auf 0% herabsetzten. (Amer. Journ. Botany 18. 598—602. Juli 1931. Baltimore, Maryland.) LINSER.

Eduard Hofmann, *Über den Abbau von Glucoseureid durch Bakterien*. Glucoseureid (I) wurde durch mehr als 20 der bekanntesten Arten von Bakterien, Schimmelpilzen u. Hefen nicht angegriffen. Es gelang aber, aus Komposterde 2 Bakterienstämme, U₂ u. U₃, zu isolieren, die in sterilisierten Lsgg. von I wuchsen u. I spalteten. Harnstoff (II) war weder im Verlauf, noch bei Beendigung der Umsetzungen nachzuweisen; nach Verbrauch des gesamten I waren bis zu 60% des zugefügten Ureid-N als NH₃ vorhanden. Die Bakterien U₂ u. U₃ enthalten demnach auch Urease, deren Wrkg. in II- u. glucosehaltigen Lsgg. nachgewiesen wurde. Der erste Angriff auf I ist jedoch nicht auf die Wrkg. der gewöhnlichen Urease zurückzuführen, da I durch Urease nicht spaltbar ist. — Der II-Anteil in I scheint gegen H₂O₂ empfindlicher zu sein als freier II; während II von H₂O₂ nicht angegriffen wird, entsteht aus I durch H₂O₂ in Ggw. von FeSO₄NH₃. — U₂ u. U₃ unterscheiden sich nur durch ihr mkr. Aussehen, u. U₃ kann evtl. eine unreinigte Kultur von U₂ sein. U₂ stellt nach GRAM nicht färbbare, schlanke sporenlose u. unbewegliche Stäbchen dar, die oft zu zweien oder in Fäden angeordnet vorkommen. Zur Züchtung u. Isolierung eignet sich am besten ein Agar, der außer anorgan. Nährsalzen als einzige C-Quelle 0,5% I enthält. Darauf wächst U₂ in Form einer charakterist. glasklaren, später milchig trüben Gallerte, die sich leicht abheben läßt. Milch wird

durch U_2 nicht koaguliert, Gelatine nicht verflüssigt. Die neuen Bakterien gehören zu den Harnstoffzersettern, können aber mit irgendwelchen bekannten Arten nicht in Zusammenhang gebracht werden; wahrscheinlich handelt es sich um Darm- oder Faulnisbakterien. Die Fähigkeit zur Ureidzerlegung scheint nicht artspezif., sondern abhängig von den jeweils u. früher vorhandenen Wachstumsbedingungen zu sein. (Biochem. Ztschr. **243**. 416—22. 30/12. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

Thomas B. Coolidge, *Oxydations-Reduktionspotential einer komplexen Eisenverbindung in der Hefe*. Bei Fällung eines alkal. Hefeextraktes mit einer gesätt. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ fällt neben dem Eiweiß u. dem Cytochrom C eine komplexe Eisenverb. aus, die nach Trennung vom Eiweiß durch langsame Ultrafiltration kein Spektrum im Sichtbaren gibt. Bei Fällung des Eiweiß u. des Cytochrom C mit Trichloressigsäure bleibt sie in Lsg. Sie besitzt bei $pH = 7,1$ das Oxydationspotential + 0,02 V. in bezug auf die Normal-Wasserstoffelektrode, das ganz dicht bei dem Potential liegt, bei dem das Spektrum des Cytochrom C verschwindet u. wieder auftaucht u. bei dem verschiedene aerobe Organismen in Funktion treten. — Daß das Eisen in dieser Verb. komplex gebunden ist, zeigt sich an ihrem abweichenden Redoxpotential gegenüber gepufferten Eisenchloridlgg. u. dem Nichteintreten der charakterist. Eisenrk. — Da die Verb. das Cytochrom C wohl stets begleitet u. fast dasselbe Redoxpotential besitzt, können beide Substanzen leicht verwechselt werden. Verss. zur Isolierung der Eisenverb. sind im Gange. (Nature **128**. 223. 8/8. 1931. Cambridge, Mass., U. S. A., Conserve Chem. Lab.)

ROMAN.

Maria Kobel, *Die Bildung äquimolekularer Mengen von Glycerin und Brenztraubensäure bei der zellfreien Vergärung von Glucose*. (Vgl. NEUBERG u. KOBEL, C. 1931. I. 1301.) Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen Glucose durch zellfreien (durch eine SEITZsche Entkeimungsschicht filtrierten) Hefenmazerationssaft nach der vierten Vergärungsform gespalten wird. Bei nicht sehr gärkräftigen Säften genügt die Verschiebung der $[H^+]$ des Milieus auf ein pH von etwa 6,9 durch Zufügung von Dinatriumphosphatlgg., bei besonders gärtüchtigen Mazerationssäften ist eine Aufbewahrung der Fermentlgg. vor Anstellung der Gärverss. erforderlich. Temp. u. Dauer sind für diese Digestion der Säfte aus verschiedenen Trockenhefen ungleich u. müssen jedesmal in Serienverss. ermittelt werden. Mazerationssäfte eines bestimmten Trockenhefepreparates verhalten sich bei gleichartiger Behandlung gleichmäßig. — Das zugesetzte u. das im Mazerationssaft vorhandene anorgan. Phosphat wird im ersten Teil der Versuchszeit prakt. quantitativ in organ. Bindung übergeführt. Erst während der dann einsetzenden Esterhydrolyse findet eine Ansammlung von Brenztraubensäure (I) statt. Etwa die Hälfte der gebundenen Phosphorsäure wird auch bei längerer Versuchsdauer nicht abgespalten. Während in Verss. mit frischer Hefe (l. c.) die von der 4. Vergärungsform geforderte Korrelation zwischen I u. Glycerin (II) nicht exakt erfüllt war, konnten hier I u. II in äquivalenten Mengen isoliert werden. Neben der Vergärung der Glucose nach der vierten Vergärungsart findet auch eine n. Spaltung des Zuckers zu CO_2 u. A. statt. (Biochem. Ztschr. **243**. 406—15. 30/12. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

Eduard Hofmann, *Über die Bildung von Oxalsäure aus Uronsäuren durch Aspergillus niger*. Impft man Lsgg. von K-Galakturonat oder Glucuronat u. anorgan. Nährsalzen mit *Aspergillus niger*, so verschwindet die Uronsäure nach 4—5 Wochen u. als Abbauprod. ist Oxalsäure nachweisbar. Die Oxalsäurebdg. erfolgt auch aus Tetragalakturonsäure u. beträgt 10—20% der angewandten Uronsäure. Citronensäure wurde in keinem der angestellten Verss. gefunden. (Biochem. Ztschr. **243**. 423—28. 30/12. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

E₅. Tierphysiologie.

Bice Neppi, *Altes und Neues zur Opo- und Hormontherapie*. Ausführlicher zusammenfassender Vortrag über allgemeine Tatsachen der Opo- u. Hormontherapie wie über die Isolierung von Hormonen (*Thyroxin*, *Adrenalin*, *Ephedrin*, *Nebenschilddrüsenhormon*, *Insulin*, *Hormone der Geschlechtsorgane u. der Hypophyse*) nach dem Stande vom Juni 1930. (Giorn. Farmac. Chim. **79**. 403—12. 443—60. 533—43. 1930. Istituto Sieroterapico Milanese.)

WILLSTAEDT.

K. Zipf, *Fortschritte in der Pharmakotherapie mit Hormonen und Vitaminen*. (Fortschr. Therapie **7**. 725—33. 10/12. 1931. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.) WAD.

Carl Oppenheimer, *Chemie der Hormone und Vitamine. Ein Überblick über die neuesten Entdeckungen.* (Dtsch. med. Wchschr. 58. 17—19. 1/1. 1932. Berlin.) WAD.

J. M. Kabak, *Über das männliche Geschlechtshormon.* IV. Mitt. *Männliches Geschlechtshormon aus Frauenurin.* Männliches Geschlechtshormon wurde in Extrakten aus Frauenharn mit Hilfe des Hahnenkammtestes u. des Ejakulationstestes beim Meer-schweinchen nachgewiesen. (Endokrinologie 10. 12—15. Jan. 1932. Moskau, Zoopark, Lab. f. Entwicklungsphysiol. d. Inst. f. Tierzucht d. „W. I. Lenin“-Akademie d. landw. Wissensch.) WADEHN.

J. Freud, Ernst Laqueur und A. W. M. Pompen, *Vollständige Restitution der männlichen sekundären Geschlechtsmerkmale beim Kapaun durch Behandlung mit männlichem Hormon.* Durch allmählich ansteigende Dosen von männlichem Hormon gelingt es, eine vollständige Wiederherst. sämtlicher sekundärer Geschlechtsmerkmale bei kastrierten Hähnen zu erzielen. Die notwendigen Dosen sind sehr groß u. betragen zum Schluß etwa 60 Hähneneinheiten pro Tag, die unterteilt zu spritzen sind. Dies entspricht einem Ausgangsmaterial von etwa 6 kg Stierhoden pro Tag. — Belichtung wirkt hemmend auf das Kammwachstum. (Endokrinologie 10. 1—7. Jan. 1932. Amsterdam, Univ., Pharmakotherapeut. Inst.) WADEHN.

Thales Martins, *Die Veränderungen an der Hypophyse nach der Kastration als Test für ein Hodenhormon.* (Vgl. C. 1931. II. 2471.) Die nach der Kastration in der Hypophyse auftretenden Kastrationszellen sind durch Injektion von Hodenextrakten oder durch Implantation von Hodenstückechen zu beseitigen, u. zwar genügt dazu bereits eine Hodenmenge, von der das 50-fache noch nicht ausreicht, um die Kastrationsfolgen an den akzessor. Geschlechtsorganen zu beheben. Hoden infantiler Tiere sind ebenfalls wirksam. Die Hypophyse von kastrierten Männchen reagiert empfindlicher als die von Weibchen. Es ist andererseits bekannt, daß bei bestimmten Störungen der Spermatogenese (Kryptorchismus, Vasoligatur) das im Organismus kreisende Hodenhormon wohl die Atrophie der akzessor. Geschlechtsdrüsen zu verhindern vermag, die Hypophyse aber Kastrationszellen produziert. Es erscheint daher möglich, daß der Hoden zwei oder mehr Hormone produziert, von denen das eine direkt oder indirekt auf die Hypophyse wirkt, u. wahrscheinlich vom samenbildenden Epithel gebildet wird. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 1080—82. 18/12. 1931.) WADEHN.

E. Glimm und F. Wadehn, *Über das Vorkommen von weiblichem Sexualhormon im Harn.* Der zu untersuchende Harn wurde in Hülsen von SCHLEICHER-SCHÜLL zur Entfernung von Giftstoffen einen Tag dialysiert, auf den dritten oder vierten Teil eingeeengt u. dann gespritzt. Die auf diesem Wege gewonnenen Werte für den Hormongeh. von Harn nichtschwangerer Frauen, von Männern u. Kindern (vgl. C. 1930. II. 3798) sind wesentlich höher als die durch Bzl.-Extraktion des Harnes ermittelten von SIEBKE (C. 1930. II. 2397). (Biochem. Ztschr. 243. 97—99. 7/12. 1931. Danzig-Langfuhr, Inst. f. Nahrungsmittelchem. u. landw. Gewerbe.) WADEHN.

Hans Schwerdtfeger, *Beiträge zum Vorkommen und zur Wirkung der weiblichen Sexualhormone.* In Extrakten aus Nesseltieren (*Actinia equina*) u. aus Arthropoden (Hornissen u. Spinnen) wurden östrogene Stoffe nachgewiesen. Dem weiblichen Hormon kommt ein ruhigstellender Einfluß auf den Uterus zu. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 163. 487—92. 7/12. 1931. Würzburg, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Karl Fekete, *Gibt es während der Schwangerschaft ein aktives Hypophysenhinterlappenhormon im Blute?* Im Schwangerenblut konnte weder akt. Hypophysin noch ein anderes Uterinum nachgewiesen werden. Das von der Hypophyse in der Schwangerschaft an das Blut abgegebene Hypophysin wird durch einen unbekanntem, gegen Ende der Schwangerschaft im Überschuß vorhandenen Stoff abgebaut. (Endokrinologie 10. 16—23. Jan. 1932. Debrecen, Tisza István Univ., Frauenklin.) WADEHN.

Kikuo Ohtsuki, *Untersuchungen über den Einfluß des Arsens auf den Regenerationsprozeß des Knochengewebes und den endochondralen Ossifikationsprozeß an der Epiphysenfuge.* Gaben von 0,5—2,0 mg Arsenik beschleunigen beim Kaninchen in der intermediären Knorpelzone die Wucherung der Knorpelzellen, die primäre u. sekundäre Spongiosaschicht ist höher als bei Kontrollen. Die Bldg. u. Rückbldg. des Callus werden dagegen vom As kaum beeinflusst. (Japan. Journ. medical Sciences 4. Pharmacol. 4. 23—45. 1929. Sep.) WADEHN.

A. Ciminata, *Einfluß der Durchschneidung der Nebennieren auf den Diabetes mellitus.* Die Entfernung einer Nebenniere hatte einen günstigen Einfluß auf den Kohlehydratstoffwechsel eines Diabetikers. Es wird angenommen, daß die Entfernung beider

Nebennieren noch günstigere Erfolge zeitigen würde. (Klin. Wchschr. 11. 150—53. 23/1. 1932. Mailand, Chirurg. Abt. Ospedale Umberto I. Monza.) WADEHN.

S. W. Britton und H. Silvette, *Über die Wirkung des Nebennierenrindenhormons und anderer Substanzen auf epinephrektomierte Tiere.* (Vgl. C. 1931. I. 2892. II. 589.) Auszüge aus Hoden, Gehirn, Leber, Milz u. Herzmuskel, weiter Pituitrin, Ephedrin u. Ergotamin haben nicht die Wrkg. der Auszüge aus Nebennierenrinde. Diese senken den Rest-N im Blut u. das Blutzellenvol. Um die früher beschriebene rettende Wrkg. auf epinephrektomierte Katzen auszulösen, ist häufig der Extrakt aus 1000 g Nebenniere notwendig. (Amer. Journ. Physiol. 99. 15—32. 1/12. 1931. Univ. of Virginia, Med. School, Physiol. Lab.) WADEHN.

Jesse L. Bollman, Frank C. Mann und Charles M. Wilhelmj, *Über den Ursprung der durch Adrenalin beim pankreaslosen Tier freier werdenden Glucose.* Hunde, denen der Pankreas entfernt worden war, wurden durch geeignete Ernährung u. Insulin in gutem Zustande erhalten. Nach Adrenalininjektion tritt Glucosurie auf. Der Glykogen- u. Zuckergeh. der Leber u. der Glucosegeh. von Blut u. Muskel wurden nicht wesentlich verändert, der Glykogengeh. der Muskeln sank aber bedeutend, von 196—460 mg auf 25—32 mg pro 100 g Muskel. Das Muskelglykogen ist die Quelle des Harnzuckers. Eine Umwandlung anderer Stoffe (Fett oder Eiweiß) in Zucker ist nicht anzunehmen. (Journ. biol. Chemistry 93. 83—91. Sept. 1931. Rochester, Minn., Mayo Found., Div. of Exp. Surg. and Path.) WADEHN.

E. Geiger, *Versuche über die Wirkung des Adrenalins und über den Mechanismus der Glykogenmobilisierung an der isolierten Froschleber.* Durchströmung mit froschisoton. RINGER-Lsg. führt regelmäßig zu einer W.-Aufnahme der Leber; Adrenalinzusatz zur Durchströmungslf. führt meist zu einer W.-Abgabe aus der Leber. Diese W.-Abgabe ist nicht durch Vasokonstriktion oder durch Herabsetzung der Permeabilität bedingt, sondern ist wahrscheinlich die Folge der Entquellung von Zellkolloiden. Ebenso wasserabziehend auf die Leber wirken Histamin u. CaCl_2 u. Na_2SO_4 -Lsgg., wenn sie dem Ringer zugesetzt werden. Adrenalin, Histamin u. die genannten Salze bewirken andererseits eine Mobilisierung des Glykogens in der Leber. Die entquellende Wrkg. von Adrenalin u. Histamin werden beide durch Ergotamin behoben. Es ist anzunehmen, daß zwischen Entquellung u. Glykogenmobilisierung ein ursächlicher Zusammenhang besteht, indem durch Entquellung des Fermentsystems der Zelle der Glykogenabbau in Gang gesetzt wird. (Biochem. Ztschr. 243. 160—74. 7/12. 1931. Pécs, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Boris Zawadowsky, *Hormone und das Gefieder der Vögel.* Das Schilddrüsenhormon scheint in allen Fällen die Mauer u. das Tempo des Federwachstums anzuregen, die Pigmentbldg. aber zu verhindern. Die Schilddrüsenwrkg. ist der Wrkg. der Sexualhormone entgegengesetzt. Beim weiblichen Huhn bestimmt das Follikulin die Spezifität des weiblichen Gefieders. (Endokrinologie 10. 23—36. Jan. 1932. Moskau, J. M. SVERDLOV-Univ., Inst. f. Neuro-humorale Physiol.) WADEHN.

L. N. Krjlow und Ar. J. Sternberg, *Die Schilddrüsenkolloidveränderung bei Kaninchen unter dem Einflusse des Koitus und der Schwangerschaft.* Der Koitus bewirkt beim Kaninchenweibchen eine rasche u. fast vollständige Entleerung des Schilddrüsenkolloids. Parallel mit dieser Auspressung des Kolloids geht starke Hyperämie u. eine damit verbundene Anschwellung der Schilddrüse. Während der Schwangerschaft tritt eine Wiederherstellung der Schilddrüse ein, die gegen Mitte der Gravidität erreicht ist. Die Entbindung bewirkt ebenfalls einen — aber geringeren — Kolloidverlust. (Endokrinologie 10. 37—43. Jan. 1932. Leningrader Wissenschaftl.-prakt. Inst. f. Tuberkuloseforschung.) WADEHN.

Alfred Leffmann, *Über den Einfluß von Infektionen auf den Bau der Schilddrüse.* In allen untersuchten Krankengruppen zeigten sich dieselben Veränderungen am Koll., Bindegewebe, Epithel u. an der Blutfüllung. (Endokrinologie 10. 43—58. Jan. 1932. Düsseldorf, Med. Akad. Patholog. Inst.) WADEHN.

Max Aron, *Über die Spezifität des auf die Schilddrüse excito-sekretorisch wirkenden Prinzips von Vorderlappenextrakten.* (Vgl. C. 1930. I. 1957. II. 3165.) Bereits 0,001 g frischer Vorderlappen vom Rind genügt, um die früher beschriebenen Veränderungen an der Schilddrüse des Meerschweinchens hervorzurufen. SCHOCKAERT berichtet, durch verschiedene Substanzen an der Ente ähnliche Veränderungen der Schilddrüse produziert zu haben. Diese Substanzen sind beim sehr empfindlichen Meerschweinchen wirkungslos; der Effekt ist nur durch den Vorderlappen auslösbar. (Compt. rend. Soc. Biol. 105. 974—75. 1931.) WADEHN.

C. I. Parhon und M. Cahane, *Über den Schwefel- und Wassergehalt der Leber und des Gehirns bei hyperthyreoidisierten oder Thyroxininjektion empfangenden Tieren*. Der S.-Geh. der Leber hyperthyreoidisierter Tiere war im Mittel $1,89\%$, der Kontrollen $2,058\%$; der S.-Geh. des Gehirns zeigte einen geringeren Unterschied. Der W.-Geh. der Leber der Versuchstiere war wenig höher als bei Kontrollen. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 1004—06. 11/12. 1931. San Martin, Lab. de l'Hôpital d'Etat Tarnava.) WADEHN.

Jean J. Bouckaert und P. Regniers, *Die vasomotorischen Reflexe des Sinus caroticus in Abhängigkeit von Blutcalcium, Parathyreoidectomie, Parathyreoidahormon und Vitamin D*. Bei erniedrigtem Ca-Spiegel des Blutes sind die vasomotor. Reflexe des Sinus caroticus vermindert oder aufgehoben, u. zwar unabhängig davon, ob die Erniedrigung des Ca-Spiegels durch Injektion von Na-Oxalat oder durch Parathyreoidectomie erreicht ist. Die Reflexe werden wieder hergestellt durch Heraufbringung des Ca-Spiegels zur Norm, sei es durch Injektion von Ca-Salz, Parathormon oder Verabfolgung von Vitamin D. Hypercalcämie hat im allgemeinen keinen Einfluß auf diese Reflexe. Die Schilddrüse spielt beim Zustandekommen der Reflexe keine Rolle. (Arch. Int. Pharmacodynamie Therapie 39. 225—44. 1930. Gent, Univ., Lab. de Pharmacodyn. et de Thérap.) WADEHN.

Karl Freudenberg, *Die Gestalt des Insulinteilchens*. Berichtigung zur 10. Mitt. über Insulin. (Vgl. C. 1932. I. 89.) Aus dem chem. ermittelten Mindest-Mol.-Gew. 17000—18000, dem Amino-N u. D. des Insulins errechnet sich für einen Aminosäurerest ein Vol. von 127 \AA^3 , was einem Prisma von der Kantenlänge $3,5 : 6 : 6 \text{ \AA}$ gleichkommt. Die früher (l. c.) für das Insulin berechnete Zylindergestalt wird aufgegeben u. angenommen, daß das Insulin ein kugelförmiges Knäuel von 2 Peptidketten vom Mol.-Gew. 17 000—18 000 darstellt, dessen Radius entsprechend der Berechnung von Sjögren u. The Svedberg (C. 1931. II. 1443) $21,8 \text{ \AA}$ beträgt. Die aus den beiden Kettenmoll. bestehenden kugelförmigen Knäuel bilden die Bausteine des Insulinkrystals. (Ztschr. physiol. Chem. 204. 233—34. 1/2. 1932. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

J. Bodnár und Béla Tankó, *Insulin und Phosphorylierung*. (Vgl. C. 1929. II. 2900.) In Vers. mit Insulin, die mit frischem Muskelbrei, Muskelpulver u. cocymasem Muskelpulver von Tauben, ohne Zusatz von NaF u. Glykogen, durchgeführt wurden, war eine Beschleunigung der Phosphorylierung durch Insulin nicht nachzuweisen. Die Versuchszeit war kurz, die Phosphatkonz. niedrig, so daß die Verhältnisse den physiolog. Bedingungen nahe kamen. Muskulatur eines vor 6 Tagen vom Pankreas befreiten Hundes hatte eine starke Phosphorylierungsfähigkeit. Insulin ist also nicht als spezif. Aktivator (Co-Phosphatase) der Muskelphosphatase anzusehen. (Biochem. Ztschr. 239. 314—17. 17/9. 1931. Debrecen, Univ. Med. chem. Inst.) WADEHN.

C. H. Best, L. Irving und H. C. Foster, *Die Wirkung des Insulins beim eviscerierten Spinaltier*. Nach Verabreichung ausreichender Mengen von Glucose u. Insulin ist beim eviscerierten Hunde der respirator. Quotient etwa gleich 1. In den Muskeln wird viel Glykogen gespeichert; die aufgestellte Kohlehydratbilanz gibt keinen Anhalt für die Bldg. anderer Kohlehydratverb. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 25. Sect. V. 93—96. 1931. Toronto, Univ., Dep. of Physiol.) WADEHN.

A. D. Stewart, T. Crawford Boyd und Dulal Chand De, *Analysen und calorische Werte einiger indischer Lebensmittel*. Unters. von Milchproben: Fett, Trockensubstanz, Aschengeh., Ca-Geh., Alkalinität, calor. Werte. Weitere derartige Unters. an Reis (verschiedene Sorten), Atta, Dal, Senföhl, Erdnußöl u. einigen anderen Samenölen. Ferner wurde festgestellt, daß übliche europäische Kost den niedrigsten calor. Wert hatte, die mohammedan. den höchsten, die Hindukost einen mittleren. Analysen der meisten hierbei in Frage kommenden Lebensmittel werden mitgeteilt. (Indian Journ. med. Res. 19. 675—89. Okt. 1931. Calcutta, School Trop. Med. u. Hygiene.) SCHWAIB.

S. P. Niyogi, N. Narayana und B. G. Desai, *Untersuchungen über den Nährwert indischer pflanzlicher Lebensmittel*. Teil II. Nährwerte von 1. Bengalkorn (Kichererbse, *Cicer arietinum*, Linn.), 2. Pferdekorn (*Dolichos biflorus*), 3. Lablaberbse (*Dolichos lablab*). (Vgl. C. 1928. II. 2477. 1931. I. 3575.) Die Körner wurden in der Sonne getrocknet u. darauf bei 1 u. 3 die Hülsen entfernt u. alle 3 gemahlen. Chem. Unters. betreffend Asche, Ä.-Extraktstoffe, Rohfaser, Kohlehydrate, N, S, Analysen der verschiedenen Globuline nach VAN SLYKE u. a. auf Lysin, Histidin, Arginin, Cystin, Tyrosin u. Tryptophan. Fütterungsvers. an Ratten zur Feststellung des biolog. Wertes hinsichtlich der Proteinernährung. Das Bengalkorn war biolog. am wertvollsten. (Indian Journ. med. Res. 19. 475—83. Okt. 1931. Bombay, Sunderdas Med. Coll.) SCHWAIBOLD.

E. B. Hart, H. Steenbock, O. L. Kline und G. C. Humphrey, Ernährungsfaktoren, welche die Assimilation von Calcium beeinflussen. XIV. Der Einfluß von Mineralsäuren und Zucker auf den Calciumstoffwechsel von Milchkühen. (Journ. Dairy Science 14. 307—21. 1931. Wisconsin, Univ. [Madison], Dep. Agricult. Chem.) SCHWAIB.

W. Weitzel, Wachstumstoffe und Wachstumsstrahlen pflanzlicher und tierischer Gewebe. Übersichtsbericht. (Ztschr. Volksernährung Diätkost 7. 41—43. 5/2. 1932. Bad Dürkheim.) SCHWAIBOLD.

D. H. Cook und Joseph Axtmayer, Eine neue pflanzliche Quelle für Vitamin A. Aus den Samen von *Bixa orellana* wird das rot gefärbte Pulver Annato gewonnen. In diesem sind 2 Farbstoffe enthalten: Bixin u. Orellin. Der erste hat keine Vitamin A-Eigg. Wird Annato mit k. 80—90%_{ig}. A. ausgezogen, so entsteht eine tiefrotbraune Lsg., die beim Einengen ein dunkles Harz hinterläßt; das Harz ist fast bixinfrei. Es genügt die Zugabe von 3 mg des Harzes täglich zum Vitamin A-freien Futter, um das Wachstum der Ratte zu ermöglichen. Die Ausbeute an akt. Substanz beträgt 2%_o. Annato gehört also zu den Vitamin A-reichsten pflanzlichen Prodd. Es ist noch ungeklärt, ob Vitamin A selbst vorliegt, Carotin oder ein verwandtes Pigment oder eine neue Substanz, die im Körper als Vitamin A wirkt. (Science 75. 85—86. 15/1. 1932. Univ. of Porto Rico; School of Tropic. Med.) WADEHN.

Chas. L. Shrewsbury und H. R. Kraybill, Notiz über die Wirkung von Ultraviolettlicht auf das Vitamin A der Butter. Durch Ultraviolettbestrahlung in Luftatmosphäre wird die Butter gebleicht u. ihr Vitamin A-Faktor zerstört, Ultraviolettbestrahlung in N₂-Atmosphäre hat nur eine geringe Zerstörung des A-Faktors zur Folge, die antiophthalm. Eig. bleibt unverändert. Gemische von in Luft bestrahlter Butter mit reiner Butter waren weniger wirksam als reine Butter allein; es entsteht durch die Bestrahlung in Luft u. in geringerem Maße auch in N₂-Atmosphäre ein wachstumshemmender Körper. — Die Zerstörung von Vitamin A durch Ultraviolettlicht ist also nicht die Folge der Bestrahlung selbst, sondern ist sehr wesentlich durch einen durch die Bestrahlung ausgelösten Oxydationsvorgang bedingt. (Science 75. 86. 15/1. 1932. Purdue Univ., Agric. Exp. Inst.) WADEHN.

J. H. Frydender, Calciferol, das kristallisierte D-Vitamin. Zusammenfassender Bericht über die Vitamine, besonders das Vitamin D (bzw. „Calciferol neu.“). Es werden die Bestrahlungsapparate beschrieben. (Rev. Produits chim. 34. 741—45. 31/12. 1931.) BERGMANN.

Harry Goldblatt, Vitamin D im Vollkorn. HARRIS u. BUNKER (Science 73 [1931]. 95) fanden Unregelmäßigkeiten der Entw. von Rachitis bei einer Diät, die frisch poliertes Getreide enthielt; sie führten sie auf einen Geh. des Getreides an anti-rachit. Vitamin zurück. Vf. hält einen CaCO₃-Verlust in der Diät für wahrscheinlicher, so daß das Verhältnis Ca/P zur Erzeugung der Rachitis nicht hoch genug ist. — Die ebenfalls getreidehaltige Diät Nr. 3,143 von MC COLLUM bringt bei Ratten regelmäßig Rachitis hervor. (Science 73. 494—95. 1931. Western Reserve Univ.) WAJZER.

E. Berger und H. Scholer, Die immunologische Differenzierung des normalen und bestrahlten Ergosterins. Durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Ergosterin + Schweineserum lassen sich Immunsereen gegen Ergosterin erzeugen. Derartige Seren reagieren nicht mit dem gereinigten Bestrahlungsprod. des Ergosterins. Anticholesterinseren geben mit Ergosterin u. besonders mit dem gereinigten Bestrahlungsprod. eine Komplementbindung, die schwächer ausfällt als die der Anti-Ergosterinsereen mit Ergosterin. Das Bestrahlungsprod. war aus Ergosterin durch Einw. ungefilterten Lichtes einer Hg-Dampflampe erzeugt. (Klin. Wchschr. 11. 158. 23/1. 1932. Basel, Univ. Hygien. Inst.) WADEHN.

H. Simonnet und G. Tanret, Über die Vergiftung und die Lungenverkalkung durch hohe Dosen von bestrahltem Ergosterin beim Kaninchen. (Vgl. C. 1930. II. 1245. I. 2581.) Durch entsprechende Dosen (per os) von bestrahltem Ergosterin konnte der Ca-Geh. der Lungen n. Tiere bis zum zwanzigfachen gesteigert werden. Bei Tieren mit exper. Tuberkulose (Rinder- u. Menschen-Bac.), die an sich ihren Ca-Geh. der Lungen auf das fünffache steigern können, wurde er durch Ergosterinbehandlung auf das achtzigfache erhöht. Ein deutlicher Einfluß auf den Verlauf der Tuberkulose durch Behandlung mit bestrahltem Ergosterin konnte nicht festgestellt werden, wobei aber betont wird, daß es sich in den Verss. um eine schnell verlaufende Erkrankung handelt. Bzgl. der Verkalkung der großen Gefäße wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie früher. Ebenso bzgl. der verschiedenen Formen der Verabreichung (intravenös, subcutan, per os). (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 283—99. 1931.) SCHWAIBOLD.

L. Wámoscher und A. Schmieden, *Zur Prüfungsmethodik der antirachitischen Wirksamkeit von sogenannten Nährpräparaten*. Es werden auf Grund zahlreicher Verss. an Ratten mit beschriebener Versuchsordnung Hinweise gegeben, daß unbedingt auf dem Ca: P-Quotienten 4: 1 in der Gesamtfütterung (einschließlich des zu prüfenden Präparates) zu bestehen ist, wobei eine allzu hohe P-Menge nicht durch Ca kompensiert werden kann. Bei Zugabe größerer Dosen P-reicher Präparate zur Unters. der D-Wrkg. sollten diese vorher P-arm gemacht werden natürlich unter Schonung der D-Substanz. Es wird weiter geschlossen, daß nur solche Präparate zur Prophylaxe u. Therapie der menschlichen Rachitis geeignet sind, bei denen die Rattenschutzdosis unter 0,05 g täglich liegt. (Munch. med. Wchschr. 79. 51—53. 8/1. 1932. Berlin, Univ., Hygien. Inst.)

A. Windaus, O. Linsert, A. Lüttringhaus und G. Weidlich, *Über das kristallisierte Vitamin D*. (Vgl. C. 1932. I. 411. 1116.) Beim Vergleich der bisher beschriebenen antirachit. hochwirksamen Stoffe mit den von den Vff. hergestellten Verb. Vitamin D₁ u. D₂ ergibt sich folgendes: Das Prod. L von REERINK u. VAN WIJK (C. 1931. II. 2632) enthält Vitamin D₁ — das man daraus durch häufiges Umkristallisieren erhalten kann — aber verunreinigt durch Verb., die mit Citraconsäureanhydrid reagieren u. von O₂ besonders leicht angegriffen werden. Das „Calciferol alt“ von ANGUS, ASKEW u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 2895) ist dem D₁ chem. u. physikal. ähnlich, dreht aber wesentlich höher. Stoffe mit ähnlicher hoher Drehung entstehen aus D₁ durch 2-st. Erhitzen im Vakuum auf 140°. Die von den genannten Forschern aus „Calciferol alt“ dargestellten Prodd. „Calciferol neu“ u. Pyrocalciferol unterscheiden sich darin, daß nur ersteres antirachit. wirksam ist. Direkter Vergleich erwies seine Identität mit D₂, von dem nachgewiesen worden ist, daß es doppelt so wirksam ist wie D₁. Da D₁ in D₂ u. den unwirksamen isomeren Alkohol Lumisterin zerlegt werden konnte, ist wahrscheinlich, daß es nur ein antirachit. Vitamin gibt. — Vff. beschreiben die Darst. von 5 g Vitamin D₂, C₂₇H₄₂O, aus 25 g Ergosterin. Vitamin D₂ bildet Prismen aus wenig Aceton, F. 115—116°. Bei 7° löst 1 cem Aceton 0,0695 g. Drehung: in A. $[\alpha]_D^{21} = 103$, $[\alpha]_{5461}^{21} = 124^\circ$; in Aceton (bei 20°) 82,6 bzw. 98,6; in Normalbenzin (bei 21°) 33,3 bzw. 39,3; in Äther (bei 21°) 91,2 bzw. 106,3°. Maximum bei 265 $\mu\mu$, Absorptionskoeffizient der 0,02%_{ig} Lsg. in Bzn. 2,1. Die Titration mit Benzopersäure deutet auf das Vorliegen von 3 Doppelbindungen; die Farbrkk. sind weniger deutlich als beim Ergosterin (z. B. ist die LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. nur ein Viertel so intensiv). Im Hochvakuum ist D₂ unzersetzt destillierbar, mit Citraconsäureanhydrid reagieren bei 16—17° in 12 Tagen nur 6,5%. Überbestrahlung liefert Suprasterin I u. II. 0,015 g pro Tag u. Ratte stellt noch eine wirksame Dosis dar, 0,01 g nicht mehr; die Grenzdosis des internationalen Standardpräparates beträgt 0,06—0,07 g. Die für die Maus tox. Grenzdosis lag zwischen 0,05 u. 0,075 mg. *m*-Dinitrobenzoesäureester, C₃₄H₄₄O₆N₂, in Py. dargestellt, aus Aceton u. Chlf.-A. dicke Prismen, F. 148—149°; 1 cem Aceton löst bei 20° 12 mg. Drehung: in Bzl. $[\alpha]_D^{20} = +55$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +71^\circ$; in Aceton (bei 18°) 79,5 bzw. 102°. Verseifung lieferte D₂ zurück. — Dihydrovitamin D₂, C₂₇H₄₄O. Durch Red. mit Na u. A. oder Propylalkohol. Reinigung über den Allophansäureester, C₂₉H₄₆O₃N₂, aus Bzl. oder Essigester Nadeln, F. 184—186°, $[\alpha]_D^{20} = +14,1^\circ$ (in Chlf.); Zerlegung mit methylalkoh. KOH. Aus wenig Aceton bei -20° Blättchen, F. 65°, $[\alpha]_D^{20} = +8,02^\circ$ in Chlf., +11,9° in Ä. Benzoylderiv., C₃₄H₄₈O₂, aus Ä.-Methylalkohol F. 72°, $[\alpha]_D^{22} = +28,5^\circ$ (in A.). Der Allophansäureester kann direkt (nach Hydrierung) aus rohen Bestrahlungsprodd. gewonnen werden u. gibt einen Anhaltspunkt für die Menge an D₂; er ist schon vor längerer Zeit so gewonnen worden. — Hexahydrovitamin D₂. Entsteht in Form seines Allophansäureesters, C₂₉H₅₀O₃N₂, bei der Hydrierung des Dihydrovitamin D₂-Allophansäureesters in Eg. mit Pt-Mohr. Aus Essigester-Methylalkohol (nach wiederholtem Umkristallisieren) Nadeln, F. 211°; $[\alpha]_D = +37,3^\circ$ (in Chlf.). — Beim Erhitzen von D₂ (in Vakuum ohne Lösungsm.; 4½ Stdn.) auf 188° (Dekalindampf) entstehen 2 Prodd. unter starkem Anstieg der Drehung (auf $[\alpha]_D^{21} = +380^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{21} = +470^\circ$ in A.): Doppelverb. aus Pyrocalciferol und einem isomeren Alkohol, C₂₇H₄₂O (12%_{ig} Ausbeute), aus Aceton Nadeldrusen, F. 122—124°, $[\alpha]_D^{20} = 256$; $[\alpha]_{546}^{20} = 320^\circ$ (in Chlf.). — Pyrocalciferol, C₂₇H₄₂O, aus den Mutterlaugen. Reinigung über den 3,5-Dinitrobenzoesäureester, C₃₄H₄₄O₆N₂, aus Aceton-A. oder Chlf.-A. dunkelgelbe Prismen, F. 170—171°; $[\alpha]_D^{17} = +213^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{17} = 269^\circ$ (in Bzl.); Verseifung mit sd. alkoh. KOH (unter N₂). Aus 95%_{ig} Methanol Nadeln, F. 93—94°, $[\alpha]_D^{21} = 508^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{21} = 625^\circ$ in A. Die Löslichkeit ist etwas geringer als die von D₂. Bei der SALKOWSKISchen Rk. wird die Schwefelsäure goldgelb. (LIEBIGS Ann. 492.

226—41. 18/1. 1932. Göttingen, Univ., u. I. G. Farbenindustrie A.-G., Elberfeld.)

BERGMANN.

R. C. Wats und W. I. White, *Über einige Quellen des Vitamin C in Indien. Die antiskorbutischen Werte der Früchte.* In den entsprechenden Verss. an Meerschweinchen wurde ein besonderes Futtermischung mit einem Geh. an Mehl von Kichererbsen (*Cicer arietinum*) an Stelle von Milch angewandt. Die Vitamin-C-Werte der untersuchten Früchte wurden auf der Grundlage von 1:10 von der zum Schutz der Meerschweinchen vor Skorbut benötigten Menge auf die Menge umgerechnet, die ein erwachsener Mensch bei täglicher Einnahme als ausschließliche C-Quelle benötigt. Die Zahlen sind (in g bzw. cem): Banane 50, Limone 50, Orange 100, Birne sehr arm, Ananas 30, Granatapfel sehr arm. Pumelo (orangenartige Frucht) 10, süße Limone arm, Kürbis 100, Gemüsemark 150. Es wird darauf hingewiesen, daß Kinder nicht dem Mindergewicht entsprechend weniger bedürfen, sondern wesentlich mehr. (Indian Journ. med. Res. 19. 393—413. Okt. 1931. Maymyo, Burma, District Lab.)

SCHWAIBOLD.

F. V. v. Hahn, *Der wirkliche Gehalt der deutschen Nahrungsmittel an Skorbutvitamin.* Mitteilungen über das Versuchsergebnis zahlreicher Obstarten hinsichtlich ihres Vitamin-C-Geh. Die Verss. wurden an Meerschweinchen in der Weise ausgeführt u. ausgewertet, daß 100 g dividiert durch die tägliche Menge der zu untersuchenden Substanz, die zur Gesunderhaltung ausreichte, die Anzahl der Meerschweincheneinheiten (ME) ergibt. Obst war an Vitamin C weit weniger reich, als ältere Unterss. angeben: Schwarze Johannisbeeren 200 ME, Erdbeere 100, Himbeere u. Stachelbeere 50, rote Johannisbeere 33, Äpfel ca. 10, Birnen u. Quitten im Winter prakt. frei von Vitamin C. Apfelsine u. Citrone 200, Mandarine 50, Banane u. Ananas 16, Feigen u. Datteln wenig, Hagebutte (nach dem Kochen) 100. Unterss. über den C-Geh. einer größeren Anzahl von Gemüsepflanzen in rohem u. gekochtem Zustand, auch unter Berücksichtigung der Alterung: Möhre 10 ME, Rotkohl 100, gekocht ca. 15, Weißkohl etwas weniger, Sauerkohl noch weniger, Spinat 16, gekocht C-frei, Kohlrabi 200, gekocht ca. 30, weiterhin noch Erbsen, Bohnen, Blumenkohl u. a. Weiter erwies sich der Saft, Marmelade u. Gelee von der schwarzen Johannisbeere verhältnismäßig reich an Vitamin C. Kopfsalat zeigte weniger als 20 ME, Endiviansalat etwa 20, Feldsalat etwa 40, rote Bete, Sellerie u. Zwiebel waren arm. Reich waren Schnittlauch (100), Petersilie (200) u. Meerrettich (200), nach dem Kochen 50. Tomaten nur 20 ME. Zusammenstellung der verschiedenen Prodd. nach der Einteilung: Extrem vitaminreich (C), vitaminreich, vitaminhaltig, vitaminarm, vitaminfrei. (Ztschr. Volksernährung Diätkost 6. 337—41. 364—66. 372—73. 7. 5—6. 1932. Hamburg.)

SCHWAIBOLD.

F. V. v. Hahn, *Vitamingehalt und Gesundheitswert der schwarzen Johannisbeere.* Unterss.-Ergebnisse über den Reichtum an Vitamin C der schwarzen Johannisbeere in verschiedenen Zubereitungen. (Ztschr. Volksernährung Diätkost 7. 39—41. 5/2. 1932. Hamburg.)

SCHWAIBOLD.

N. Bezssonoff, *Über die antiskorbutischen Präparate aus Kohl und über die Bestimmung ihres biologischen Wertes.* (Vgl. C. 1925. I. 2383.) Es wird die Herst. eines C-Konzentrats aus Kohl beschrieben, wonach dieses die gesamte wirksame Substanz der ursprünglichen Pflanze enthält, wenn der durch Pressen erhaltene Saft mit Bleiacetat behandelt, aus dem Nd. das Blei mit H_2S entfernt, die Substanz zur Trockene gebracht u. gepulvert wird. O_2 wird weitestgehend durch N ferngehalten. Durch eine Modifikation des Reinigungsverf. (alkal. Fällung des gereinigten Saftes) wurde eine Substanz mit anderer biol. Wrkg. erhalten. Meerschweinchen wurden durch sie während längerer Zeit vor Skorbut geschützt, zeigten jedoch keinen Gewichtszuwachs oder selbst Gewichtsverminderung. Durch die Reinigung wird die reduzierende Substanz, die sonst als ein Kriterium für das C-Vitamin angesehen wird, teilweise entfernt. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 950—61. Sept./Okt. 1931.)

SCHWAIBOLD.

Ernö Véghelyi, *Einfluß der Jodfütterung auf die Entwicklung von Mutterschafen und ihren Lämmern, wie auch auf Ertrag und Qualität der Wolle.* Das J bewirkte eine kräftigere Entw. u. Gewichtszunahme sowohl der Muttertiere, wie auch der Lämmer, steigerte den Wollertrag (Wollfeinheit u. Fettgeh. der Wolle wurden nicht beeinflusst), den J-Geh. der Wolle u. der Milch. (Mezőgazdasági-Kutatások 4. 349—68. Okt. 1931.)

SAILER.

Regine Kapeller-Adler und F. Vering, *Über das Auftreten von methylierten Stickstoffverbindungen im Seetang (II) und über einige an Kaltblütern ausgeführte Fütterungsversuche mit Trimethylamin.* (Vgl. C. 1930. II. 2661.) Die Seewasserpflanzen (I) unterscheiden sich von den Süßwasserpflanzen (II) durch einen Geh. an Trimethylamin,

das bei II vollkommen fehlt, u. außerdem meist einen *Mehrgeh.* an *Monomethylamin*. Darin zeigt sich eine weitgehende Parallellität von I mit den Seetieren gegenüber den Süßwasserorganismen. — Durch Fütterungsverss. mit Trimethylaminchlorhydrat an Goldfischen u. großen ungar. Wasserfröschen wurde gezeigt, daß der Organismus der Kaltblüter inmunde ist, verfüttertes Trimethylamin in geringen Mengen im Muskel zu speichern. Die Möglichkeit der Herkunft der in den Seefischen vorhandenen methylierten Amine u. des Trimethylaminoxids aus der Nahrung wird diskutiert. (Biochem. Ztschr. 243. 292—309. 30/12. 1931. Wien, Univ., Inst. f. medicin. Chemie.) KOBEL.

B. A. Houssay und **A. D. Marenzi**, *Physiologie der Phenole*. Die Entfernung der Phenole aus dem Blut erfolgt durch die Niere. Die Paarung der Phenole mit H_2SO_4 erfolgt bevorzugt im Dünndarm, da sie nach dessen Wegnahme stark gehemmt wird. (Anales Farmacia Bioquimica 2. 75—80. 1931. Buenos-Aires, Med. Fak., Physiol. Inst.)

WILLSTAEDT.

C. Pi-Suñer Bayo und **J. Folch Pi**, *Die Synthese des Glykogens aus Milchsäure in der Leber in vitro*. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 560—70. 15/10. 1931. — C. 1932. I. 414.)

WILLSTAEDT.

Roberto A. Crespi Gherzi, *Schwankungen des Gehalts an reduziertem Glutathion bei einigen toxischen und infektiösen Prozessen*. Vf. bestimmt das reduzierte Glutathion in einigen Organen u. Geweben von Tieren, die durch die folgenden Gifte getötet waren: *KCN*, *HgCl₂*, *As₂O₃*, *CHCl₃*, *Oxalsäure*, *Strychnin*, *Morphin*, *Atropin*, *Schlangengift (Lachesis Neuwiedii)*, *Tetanustoxin*, *Diphtherietoxin*, *Toxin des Bac. Tetani*, *Toxin des Bac. Koch*. Die glutathionreichsten Gewebe (in abnehmender Reihenfolge) sind: Leber, Nieren, Herz. Manche Gifte bewirken Veränderungen des Geh. an Glutathion, doch waren keine Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Manchmal scheint die Art der Einverleibung des Giftes von Einfluß zu sein. Tetanus- u. Tuberkuloseinfektion erniedrigen das Glutathiongeh. der Leber u. der Nieren u. erhöhen den des Herzens. Bei Diphtherietoxin beobachtet man Erhöhung der Glutathiongeh. der Leber. (Anales Asoc. quim. Argentina 19. 173—97. Juli-Aug. 1931. La Plata, Fak. f. Chem. u. Pharmazie.) WILLST.

Joachim Sauer, *Beiträge zum Problem der Kaliwirkung*. I. Mitt. *Neue klinische Erfahrungen über Einwirkung von Kalium auf den Juckreiz*. Günstige Wrkg. oraler Gaben von Kalium acetium bei Juckreiz, der auf eine Überempfindlichkeit des vegetativen Nervensystems bezogen wird. (Dtsch. Arch. klin. Med. 172. 219—22. 21/12. 1931. Leipzig, Univ., Med. Klin.)

H. WOLFF.

Joachim Sauer, *Beiträge zum Problem der Kaliwirkung*. II. Mitt. *Experimentelle Versuche zur Klärung der Kaliwirkung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach oraler Zufuhr größerer Gaben von Kalium acetium steigt der K-Spiegel im Blutserum u. Liquor an; gleichzeitiger Anstieg des Ca-Geh. des Serums bedingt ein unverändertes Verhältnis K:Ca, der Na-Geh. sinkt mit ansteigendem K-Geh. Kein Parallelismus zwischen der K-Wrkg. auf den Juckreiz u. der Höhe des K-Spiegels im Serum. (Dtsch. Arch. klin. Med. 172. 223—27. 21/12. 1931. Leipzig, Univ.)

H. WOLFF.

E. Friedmann, *Verhalten des d,l- α -Naphthylalanins im Tierkörper*. Nach Verfütterung von d,l- α -Naphthylalanin an Hunde u. Kaninchen konnte die von KIKKOJI (C. 1911. II. 1255) nachgewiesene N-haltige Substanz aus dem Harn in einer Ausbeute von 40,1—40,2% isoliert u. als *Uraminosäure des α -Naphthylalanins*, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ erkannt werden, die sich ebenso wie ihr Anhydrid mit den synthet. dargestellten Verb. ident. erwies. Die Säure war in ammoniakal. Lsg. schwach rechtsdrehend, das Hydrantoin in Pyridinlsg. opt. inakt. u. es blieb unentschieden, ob der ausgeschiedenen Uraminosäure der eine opt. Antipode der verfütterten Racemverb. zugrunde lag. Die Uraminosäure bildet sich im Harn sekundär aus Naphthylamin u. Harnstoff, dort konnte ersteres weder als β -Naphthalinsulfo-, noch als Toluolsulfoverb. isoliert werden. Nach der Angreifbarkeit im Organismus geordnet, ergibt sich folgende Reihe: d,l-Phenylalanin > d,l- β -Naphthylalanin > d,l- α -Naphthylalanin. Bei der Darst. des d,l- α -Naphthylalanins nach KIKKOJI wurde durch Abänderung der Synthese von BODROUX (Bull. Soc. chim. France [3] 31 [1904]. 585) die Ausbeute an α -Naphthaldehyd von 33,3 auf 53,5% erhöht u. das *Azlacton der β -Naphthyl-[α]-benzoyl- α -aminoacrylsäure* nach HARRINGTON u. MC CARTNEY (C. 1927. II. 2667) in Eg. mit P + HJ gleichzeitig reduziert u. hydrolysiert. — d,l- α -Naphthylalaninhydrohydrat, $C_{13}H_{13}NO_2 \cdot H_2O$, Nadeln oder Blättchen aus Eg., aus W. verfilzte Nadeln mit 1 Mol. H_2O . — α -Naphthylalanin, rhomb. Blättchen, F. 254—255° (Zers.). Chlorhydrat, Blättchen u. Nadeln. — d,l- α -Naphthylalaninhydantoinensäure, $C_{14}H_{14}N_2O_5$. Bldg. aus Naphthylalanin u. KOCN, Nadeln aus W., F. 202°. — d,l- α -Naphthylalaninhydantoin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$,

Bldg. beim Kochen der Uraminsäure in Eg., F. 262—263° nach vorherigem Sintern. Sublimation im Hochvakuum bei 190—240°. Nadelchen, F. 262—263°. — β -Naphthalinsulfo-d,l- α -naphthylalanin, C₂₂H₁₉NSO₄, Drusen feiner Nadeln aus 50⁰/_{ig}. CH₃OH. F. 181°. Na-Salz, C₂₃H₁₈NSO₄Na + 4 H₂O, Nadeln aus h. W. — *p*-Toluolsulfo-d,l- α -naphthylalanin, C₂₀H₁₉NSO₄, verfilzte Nadeln aus 50⁰/_{ig}. CH₃OH oder A., F. 193°. wl. in W. (Biochem. Ztschr. 242. 266—81. 27/11. 1931. Basel, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Friedmann und H. Mai, Verhalten der Cinnamalessigsäure und des Zimtaldehyds im Tierkörper. (Vgl. C. 1932. I. 672.) Die Annahme, daß die nach Darreichung von δ -Phenyl-n-valeriansäure, δ -Phenyl- β -butylen- α -carbonsäure C₆H₅·CH₂·CH:CH·CH₂·CO₂H u. δ -Phenyl- α,γ -butadien- α -carbonsäure (Cinnamalessigsäure), C₆H₅·CH·CH·CH:CH·CO₂H (I), im Harn nachgewiesenen Abbauprodd. — Hippursäure neben Cinnamoylglycin, Acetophenon u. 1- β -Phenyl- β -oxypropionsäure — über C₆H₅·CH₂·CH₂·CO₂H, C₆H₅·CH:CH·CO₂H, C₆H₅·CO·CH₂·CO₂H u. C₆H₅·CO₂H u. C₆H₅·CO₂H entstehen (DAKIN, C. 1909. II. 639) ist nach der Ansicht der Vff. nicht eindeutig bewiesen. Nach chem. Analogie könnte der biolog. Abbau von I zunächst an der δ,γ -Bindung unter Abspaltung von C₆H₅·CO₂H u. einer 4-gliedrigen C-Kette (Fumar-, Äpfel-, Oxaleessig-, Traubensäure) beginnen, während eine an der α,β -Bindung einsetzende Nebenrk. zu C₆H₅·CH:CH·CO₂H, C₆H₅·CO·CH₂·CO₂H u. C₆H₅·CO₂H führen würde. Nach subcutaner Darreichung von 0,2—0,55 g I pro kg Kaninchen ließ sich im Harn nur C₆H₅·CO·NH·CH₂·CO₂H in einer I entsprechenden Menge nachweisen, kein C₆H₅·CO·NH·CH₂·CO₂H, C₆H₅·CH:CH·CO₂H, C₆H₅·CH:CH·CO·NH·CH₂·CO₂H, C₆H₅·CH:CH·CO·NH·CH₂·CO₂H oder C₆H₅·CHOH·CH₂·CO₂H. In den Mutterlaugen von I fand sich eine nicht identifizierte Säure, die ein wl. Ag- u. Pb-Salz liefert. Abbauprodd., die auf eine β -Oxydation deuten, fehlten. Vergiftungserscheinungen treten im Gegensatz zu den Beobachtungen an Katze u. Hund nicht auf. 0,12—0,2 g C₆H₅·CH:CH·CHO in ölgler Lsg. intraperitoneal wirkte tox. u. führte zur Ausscheidung von C₆H₅·CO₂H, C₆H₅·CO·NH·CH₂·CO₂H, C₆H₅·CH:CH·CO·NH·CH₂·CO₂H u. Spuren einer Säure vom F. 198°. (Biochem. Ztschr. 242. 282—87. 27/11. 1931. Basel, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Friedmann, Fütterung von Furfuracrylsäure an Kaninchen. (Vgl. C. 1931. II. 1287.) Nach Verfütterung von 0,3 g Furfuracrylsäure an Kaninchen tritt im Harn 45—54⁰/_o der berechneten Menge Pyromykursäure neben einem zweiten, nicht identifizierten Furanderiv. auf. Unveränderte Furfuracrylsäure fehlte im Gegensatz zu den Verss. am Hund (FRIEDMANN, C. 1911. II. 1254). Wie bei der Cinnamalessigsäure zeigte also der Pflanzenfresser gegenüber der ungesätt. Säure ein stärkeres Oxydationsvermögen als der Fleischfresser. (Biochem. Ztschr. 242. 288—91. 27/11. 1931. Basel, Univ.) GUGGENHEIM.

Ch. Lefeuve und F. Grégoire, Wirkung einiger destillierter aromatischer Wasser auf das isolierte Herz. (Vgl. C. 1932. I. 1266.) Dest. Wasser aus Orangeblüten u. -blättern, Pfefferminze u. Rosen bewirkten Verringerung der Systole u. schließlich Stillstand des Herzens ohne Kontraktion, während bei Kirschlorbeer- u. Bittermandelwasser Herzstillstand in der Systole eintrat, in größerer Verd. Verringerung der Kontraktionen u. schließlich Stillstand ohne Kontraktion. Die Wrkg. der beiden letzten Wasser beruht auf ihrem Geh. an Benzaldehyd. (Bull. Sciences pharmacol. 38. 355—65. 1931. Rennes, École de Méd.) HERTER.

R. Massy, Diuretische Wirkung der warmen Quelle von Dax. (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 3. 183—93. 1931.) HERTER.

Trilok Nath Seth, Die Wirkung von Verdünnung auf die letalen Eigenschaften eines Giftes. (Vgl. C. 1931. II. 2180.) Eine Reihe von Giften (CuSO₄, As₂O₃, HgCl₂, Phenol, A.) wurden in verschiedenen Verdünnungen an Kaulquappen auf ihre letale Giftwrkg. (Ermittlung der Zeit bis zum Herzstillstand) untersucht. Die Verss. ergaben, daß der Wirkungsgrad des Giftes entweder mit fallender Giftkonz. stetig abnimmt (z. B. beim A.) oder nach anfänglicher Abnahme ansteigt, um bei weiterer Verdünnung erneut abzunehmen (z. B. bei CuSO₄, HgCl₂, As₂O₃, Phenol). Das Phänomen der stärkeren Giftigkeit trotz vermindertener Giftkonz. wird folgendermaßen erklärt: Im letzteren Falle liegen Verb. vor, die in wss. Lsg. dissoziieren. Bei diesen Verb. wird der Wirkungsgrad durch das Prod. der Giftwrkgg. des undissoziierten u. dissoziierten Anteiles bestimmt. Bei fallender Giftkonz. nimmt die Giftwrkg. des undissoziierten Anteiles ab, die Giftwrkg. des dissoziierten Anteiles zu, da die Verb. durch die größere Verd. stärker dissoziiert ist, so daß also der Wirkungsgrad als Prod. aus beiden Faktoren in geeignetem Verdünnungsbereich trotz fallender Giftkonz. zunehmen kann. (Journ.

Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 333—41. Juli 1931. Patna, Biochem. Lab., Dep. of Physiol., Med. Coll.) MAHN.

Antonio-Augusto Xavier, J. Vellard und M. Miguelote-Vianna, *Die Wirkung des Giftes der Ohrspeicheldrüse von Bufo paracnemis auf den arteriellen Blutdruck, den Pulsschlag und auf die Atmung beim Hunde.* Injektion des Giftes von Bufo paracnemis verursacht beim Hunde eine beträchtliche Steigerung des arteriellen Blutdruckes. Der Tod erfolgt bei stärkeren Dosen durch Herzlähmung. Die Atmung wird durch Injektion von 0,1—0,6 mg/pro kg in ihrer Amplitude verstärkt, die Atmungshäufigkeit wird nicht verändert; die Injektion von 1 mg pro kg hat verlangsamte Atmung u. Atmungsstillstand zur Folge. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 1082—85. 18/12. 1931.) WADEHN.

C. H. Kellaway, *Das Gift von Latrodectus Hasseltii.* Tierverss. mit dem Gift der austral. Spinne Latrodectus Hasseltii. Die Symptome sprechen für eine neurotox. Wrkg. Extrakte aus der Leibessubstanz der Tiere haben starke hämolyt. Wrkg. — Kein Einfluß auf die Blutgerinnung. (Medical Journ. Australia 1930. 41—46. Melbourne, Walter and Eliza Hall Inst. Sep.) H. WOLFF.

C. H. Kellaway, *Der Einfluß der Gifte der Denisonia superba und der Ancanthopis antarcticus auf die Blutgerinnung.* (Medical Journ. Australia 1929. 97—104. Sep.) H. WOLFF.

C. H. Kellaway, *Bemerkungen über die absolut tödliche Dose des Giftes der Ancanthopis antarcticus bei den gewöhnlichen Laboratoriumstieren.* (Medical Journ. Australia 1929. 87—95. Sep.) H. WOLFF.

C. H. Kellaway, *Beobachtungen über die absolut letale Dose des Giftes der schwarzen Schlange (Pseudechis porphyriacus) für die gewöhnlichen Laboratoriumstiere.* (Medical Journ. Australia 1930. 3—25. Melbourne, Walter and Eliza Hall Inst. Sep.) H. WOLFF.

H. Heinlein, *Glutathiongehalt und Autolyse bösartiger Geschwülste.* Nach WALDSCHMIDT-LEITZ (C. 1930. II. 2157. 2267. 1931. I. 1121) soll die Proteolyse in tier. Organen u. Geweben durch die Zookinase aktiviert werden, deren Menge bei der Autolyse zunehmen soll. Die Zookinase wurde von ihm mit Glutathion identifiziert. Hieraus sich ergebende Folgerungen ließen die Verkoppelung von Atmung u. Proteolyse für den Stoffwechsel bösartiger Geschwülste möglich erscheinen. Insbesondere sollte in Geschwülsten Glutathionvermehrung vorliegen. Da HOLMES (C. 1927. I. 319) u. YAOI u. NAKAHARA (C. 1928. II. 693) dagegen Glutathionverminderung feststellen, untersuchte Vf. den Glutathiongeh. von Geschwülsten erneut. Als Vers.-Objekte dienten EHRlich'sches Mäusecarcinom, ROUS-Sarkom u. menschliche Carcinome. Zum Vergleich wurden n. Organe herangezogen (Leber, Milz u. Niere). SH-Glutathion (= GSH) wurde jodometr. nach PERLZWEIG-DELRUE bestimmt. In allen Fällen zeigte sich der GSH-Geh. der Geschwülste niedriger als der der Vergleichsorgane. Der Aktivierungsgrad des Kathepsins in bösartigen Geschwülsten kann also zum mindesten nicht höher sein als in anderen Organen. Die Theorie von WALDSCHMIDT-LEITZ wird abgelehnt. Es besteht vermutlich kein einfacher Zusammenhang zwischen Geschwulstwachstum u. Proteolyse. (Ztschr. Krebsforsch. 35. 161—63. 20/1. 1932. Köln, Patholog. Inst. der Univ.) SCHÖBERL.

Emil Bürgi, *Das Chlorophyll als Pharmakon.* Leipzig: G. Thieme 1932. (84 S.) 4^o. M. 6.40.
Dorothy Moyle Needham, *The biochemistry of muscle.* London: Methuen 1932. (166 S.) 8^o. 5 s. net.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. V. Army und A. Steinberg, *Mehr über Jodeisensirup.* (Vgl. C. 1929. II. 1950.) Nach der amerikanischen Pharmakopoevorschrift mit Zusatz von unterphosphoriger Säure bereiteter FeJ_2 -Sirup wird nach einigen Monaten braun infolge von Karamelisation des Zuckers. Entfärbung ist nur auf chem. Wege möglich. Ohne Hypophosphit hergestellter FeJ_2 -Sirup ist in ganz gefüllten Flaschen gut haltbar; bei Luftzutritt färbt er sich durch Ausscheidung von J braun, kann aber durch Einw. von Sonnenlicht oder durch Erwärmen auf dem Wasserbad wieder entfärbt werden. Das J ist mit Stärke, aber nicht mit Chlf. nachweisbar; anscheinend bildet es mit dem Zucker eine lose Additionsverb., die durch Stärke, aber nicht durch Chlf. zerlegt wird. (Amer. Journ. Pharmaz. 103. 504—08. Sept. 1931.) HERTER.

W. Peyer und Fritz Gstirner, *Über Cortex Viburni prunifol. und das Fluid-extrakt.* (Vgl. C. 1932. I. 252.) Unters. von Handelspräparaten. Capillarbilder sind

wenig aufschlußreich. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 626—28. 1/10. 1931. Halle, Inst. f. Pharmazie.) P. H. SCHULTZ.

Olga Bergauer-Walter, *Zubereitung von Tinkturen aus frischen und getrockneten Drogen*. Unterschiede der aus frischen u. getrockneten Drogen bereiteten Tinctura chamomillae u. Tinctura absinthii, insbesondere im Geruch. Getrocknete Drogen werden empfohlen. (Časopis Československého Lékařnictva 11. 209—16. 1931.) MAUT.

E. Conduché und **F. Grégoire**, *Beitrag zum Studium der aromatischen Wasser. Bestimmung ihrer Acidität*. (Vgl. C. 1929. II. 2908.) Das pH der dest. aromat. Wasser steigt während der Aufbewahrung bis auf 7, während gleichzeitig die titrierbare Acidität auf 0 zurückgeht. Hauptgrund ist neben der Verflüchtigung von Säuren die Ggw. von Mikroorganismen, die die freien Säuren aufzehren. Die aromat. Wasser sind deshalb in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren. (Bull. Sciences Pharmacol. 37. 529—37. 1930. Rennes.) HERTER.

B. L. Meredith und **W. G. Christiansen**, *Verwendung von Bariumoxyd zur Entwässerung von Alkohol*. „Absol. Alkohol“ von 97,5% oder mehr wird erhalten bei Verwendung von 250 g Bariumoxyd (Handelsware) auf 1 Liter A. von 91,9% (Gew.). Ausbeute 98%. — Verwendung von weniger BaO ergibt weniger starken A., mehr verringert die Ausbeute. — Vakuumdest. erhöht die Wirksamkeit des Bariumoxydes, vermindert die Ausbeute. Werden die letzten Anteile unter vermindertem Druck dest., so erhöht sich die Ausbeute um 3—4%. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 653—55. Juli 1931.) P. H. SCHULTZ.

J. C. J. Wallebroek, *Über das Verhalten von Stickstoffoxydul unter hohem Druck in Verbindung mit der Anwendung dieses Gases bei der Narkose*. Ein Vergleich der Druck-Temp.-Kurve beim Ausströmen des Gases aus der Bombe mit der n. Kurve führte zu Abweichungen, die aber wegen der Ungenauigkeit der Messungen nicht mit Sicherheit auf fremdartige Beimischungen hindeuteten. (Pharmac. Weekbl. 68. 1324—31. 26/12. 1931. Amsterdam, Binnengasthuis.) GROSZFELD.

J. H. Křepelka, *Kalomel-Sublimat. (Verunreinigungen, deren Einfluß und Bedeutung)*. Vortrag. (Chemické Listy 25. 472—74. 10/12. 1931.) MAUTNER.

E. Herrmann, *Carvasept und seine Verwendbarkeit*. Kurze Besprechung der Eigg. von Carvasept (Monochlorcarvacrol) u. seiner Verwendungsmöglichkeit als Desinfiziens u. Konservierungsmittel, Wurmmittel, dermatolog. Desinfiziens usw. an Hand der neuesten Literatur sowie eigener Verss. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 613. 2/9. 1931.) P. H. SCHULTZ.

—, *Dauerwellenpräparate*. Vorschriften für Dauerwellenwasser, -fixative u. -öle. (Seifensieder-Ztg. 58. 749—50. 5/11. 1931.) SCHÖNFELD.

Adolf Schnitzler, *Dauerwellenpräparate*. Bemerkungen zur vorst. referierten Arbeit. (Seifensieder-Ztg. 58. 799. 26/11. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Neu registrierte Spezialitäten*. Acoron (vgl. C. 1932. I. 253): Im Handel sind Acoron 1: 10 (1. Flasche mit 100 mg Roggen- u. Timotheegras-Pollen, NaCl 5 mg, Benzophenol 4 mg, NaHCO₃ 2,5 mg, Aqua dest. ad 1 cem. 2. Ampulle: NaCl 7 mg, Levo-renin 1 mg, Natr. sulfuros. 2 mg, HCl 1,15 mg, Aqua ad 1 cem), Acoron 1: 100 (1. Flasche mit Roggen- u. Timotheegras-Pollen 10 mg, sonstige Bestandteile wie oben u. 2. Ampulle: Zus. wie oben), Acoron 1: 1000 (1. Flasche mit Roggen- u. Timotheegras-Pollen 1 mg, sonstige Zus. wie oben, 2. Ampulle: Zus. wie oben.) (Journ. Pharmac. Belg. 13. 447—48. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten*. Lysopione „Martinet“: Öl- u. Cocosfettsäure, p-Tolylmethylketon, Hydropymelon, Methylinon, W., Safranin 5 mg p. c., Methylenblau. — *Rhinoseptol*: Kapseln zu 5 cem: Trichlorisobutylalkohol 2,5 mg, Eucalyptol 6,25 mg, Cedernholzöl 2,5 mg, Kiefernadelöl 2,5 mg, Campher 2,5 mg, Terpeneol 2,5 mg, Linalylacetat 5 mg, Pfefferminzöl 1,25 mg, Ung. simpl. 50 mg, Erdnußöl 425 mg. Auch in Kapseln zu 10 cem u. Lsg. Der *Rhinoseptol-Nasenbalsam* enthält außerdem noch Tetraiodpyrrol. — *Pommade Radium*: Vaseline flav., Campher, ZnO 5%, AgNO₃ 312 mg/100, H₂SO₄ 6,25 g/100, Ä. — *Vin dépuratif du Dr. Cook* (VINICOLIA S. A., Brüssel): Sarsaparill. extr. fluid., Gentian. tinct., Centaur. min. extr. fluid., Frangulae extr., Jugland. extr. fluid., Cinnammom. tinct., Aurant. cort. extr. fluid., Cochlear. fol. extr. fl., Nasturtii extr. fluid., Armorac. extr. fluid., schwerer Wein, W., A. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 541. 19/7. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten*. Gynergen-Ampullen (CHEM. FABR. VORM. SANDOZ, Basel): Ergotamintartrat 1/4 mg, NaCl 3,5 mg, Aqua ad 1/2 cem. — *Scuro-forme-Tabletten* (USINES DU RÔHNE, Lyon): n-Butyl-p-aminobenzoat 50 mg, CaCO₃

225 mg, Stärke 25 mg je Tablette. — *Thiosinamine* „Billon“ (ETABLISS POULENC FRÈRES, Paris) Thiosinamin 40 mg, Stovain 5 mg, Aqua dest. ad 1 ccm. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 586—87. 2/8. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten. Sédine-Pillen* „F. Renard“: Acid. phenyläthylbarbituric. 60 mg, Atropin. sulfur. 0,1 mg, Süßholzwurzelpulver, Enzianextrakt je Pille (überzogen mit Zucker, Stärke, Gummi arabicum u. Naphtholgelb S). — *Stimuline-Pillen*: Coffein 70 mg, Strychni extr. 20 mg, Natriumarsenit 1 mg, Süßholzwurzelpulver, Enzianextrakt je Pille (Überzug wie oben, doch mit Indigocarmin statt Naphtholgelb S gefärbt). (Journ. Pharmac. Belg. 13. 601. 9/8. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten. Celery perles* „Fuller“: Selleriesamentrockenextrakt 63 mg, Buccublättertrockenextrakt 12 mg, Wanzenkrautblättertrockenextrakt 6 mg, Phenolphthalein 12 mg, Schwefel 25 mg, Na-Salicylat 50 mg je Pille. Überzug: Talcum, Gummi arabicum, Orleanextrakt. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 619. 16/8. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten. Nervox* (G. PROOT, Brüssel): In 10 Tropfen sind enthalten: Acid. phosphoric. dilut. 270 mg, Chinin. sulfuric. 3,35 mg, verd. HCl 12 mg, A., Aqua, Sacchar. tostum. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 709. 13/9. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten. Divimax*: Malti extr. tot. diastas., Kakao, Lac concentrat., Saccharum. — *Sucropurgène* (DUBOIS, Paris): Phenolphthalein 100 mg, Scammoniae resina 150 mg, Gummi arabicum, Saccharum q. s. für 1 Tablette. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 746. 27/9. 1931.) HARMS.

—, *Neu registrierte Spezialitäten. Felsol-Pulver* (vgl. C. 1927. II. 1591): Phenyl-dimethylpyrazolon 470 mg, Phenyl-dimethyljodpyrazolon 30 mg, Digitalinum plv. germanicum 0,3 mg, Anilipyrin 400 mg, Coffein 100 mg, Strophanthin 0,2 mg, Lobelin 0,1 mg je Pulver. — *Chocolat Suchard pour diabétiques* (Suchard-Diabetikerchocolade): Kakao, Milch, Haselnüsse, Sionon. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 778. 11/10. 1931.) HARMS.

—, *Geänderte Zusammensetzung von Spezialitäten. Serspoline* (LABORAT. OPTIMA, Brüssel): Serpylli extr. fluid., Thymi extr. fluid., Ammon. acetic. solut., Äthylmorphinhydrochlorid 0,213 mg pro Kaffeelöffel, Sirupus simplex. — *Sirap Mory* (Herst. ders.): Natr. methylarsinic. 5,33 mg je Kaffeelöffel, Äthylmorphinhydrochlorid 0,8 mg je ccm, Cocainhydrochlorid 0,35 mg je ccm, Aconittinktur $\frac{4}{5}$ Tropfen je ccm, Guajacol 22 mg je ccm, Zucker, W. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 730. 20/9. 1931.) HARMS.

M. Oppenheim, *Über den Ersatz des Wundbenzins durch ein halbfestes Benzinpräparat (Benzosec)*. Als Ersatz für Wundbenzin verwendete Vf. das nicht explosive *Benzosec*, eine Emulsion aus sterilisiertem Pflanzenfett u. Bzn. (Wien. klin. Wchschr. 45. 114. 22/1. 1932. Wien, Wilhelminenspital.) FRANK.

Rodenbeck, *Über die Keimdichtigkeit papierner Verbandstoffhüllen und die zweckmäßigste Gestaltung solcher Hüllen*. Vf. weist nach, daß zahlreiche zum Verpacken von Verbandstoffen benutzte Papiere, namentlich dünne Cellulose- u. Taupapiere keimdurchlässig sind. Durch Feuchtigkeit wird die Durchlässigkeit vermehrt, durch Übereinanderlegen mehrerer Papierlagen wirksam geschwächt. Am günstigsten verhalten sich Pergament u. *Cellophan*. Doppelte Hüllen aus keimdichten Papieren gewähren hinreichenden Schutz. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 123. 241—50. 15/12. 1931.) FRIEDEMANN.

Chinosol-Fabrik Akt.-Ges., Hamburg-Billbrook, *Darstellung der 8-Acetyloxychinolin-7-carbonsäure*, dad. gek., daß man *8-Oxychinolin-7-carbonsäure* (I) in üblicher Weise in ihre Acetylverb. überführt. Man erhitzt z. B. 500 Teile I mit 2000 Teilen Eg.-Anhydrid 3 Stdn. zum Sieden unter Rühren, saugt nach Erkalten ab, verrührt mit W., wäscht mit A. nach u. trocknet bei 80—90°. Das Prod. schm. bei 203—204° (CO₂-Abspaltung) u. besitzt antirheumat. Wrkg. (D. R. P. 540 842 Kl. 12p vom 6/8. 1930, ausg. 28/12. 1931.) ALTPETER.

Robert Heisler, Chrast b. Chrudim, Tschechoslowakei, *Herstellung wasserlöslicher Salze der Phenylchinolincarbonsäure und ihrer Derivate*, dad. gek., 1. daß man auf *Phenylchinolincarbonsäure* (I) u. ihre Derivv. *Äthylendiamin* (II) einwirken läßt, — 2. daß im Falle der Verwendung von Phenylchinolinmonocarbonsäuren auf 1 Mol. Säure etwa 1 Mol. II zur Anwendung gelangt, — 3. daß zu einem Gemisch von II-Hydrat u. W. I oder ihre Derivv. zugesetzt werden u. das Gemisch bis zur Entstehung einer klaren Lsg. erwärmt wird, aus welcher die neue Verb. durch Abdampfen in festem Zustand erhalten werden kann, — 4. daß ein Gemisch von II u. I oder eines ihrer Derivv. ohne W.-Zusatz erwärmt u. auskühlen gelassen wird. — Hierzu vgl. Ung. P. 101589; C. 1931. I. 2232. Nachzutragen ist folgendes: *Salz* aus 1 Mol. I u. 1 Mol. II: F. 117°,

in k. W. 1: 2, in h. W. 1: 1, in A. 1: 4. Salz aus I u. der 1'-Oxy-2'-carboxyverb. von II (III): F. 98°, l. in k. W. 1: 4, in h. W. 1: 1, in A. 1: 6, — Salz aus 1 Mol. III u. 2 Moll. II: F. 152°, l. in k. W. 1: 1, l. in A. 1: 2. Die Lsgg. der Salze sind reiz- u. schmerzlos injizierbar. (D. R. P. 541 147 Kl. 12p vom 14/5. 1930, ausg. 8/1. 1932. Tschechoslow. Prior. 14/3. 1930.) ALTPETER.

Oskar Adler und Rudolf Adler, Karlsbad, Tschechoslowakei, *Herstellung von Molekülverbindungen der Alkali-, Erdalkali- und Magnesiumsalze der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon bzw. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon*, dad. gek., daß man die vorerwähnten Stoffe in einer dem Mol.-Verhältnis entsprechenden Menge bis zur Erreichung der klaren Schmelze erhitzt u. hierauf das erhaltene Umsetzungsprod. erkalten läßt, — 2. daß das nach dem Schmelzen der beiden Ausgangsstoffe erhaltene Prod. vorerst in einem 5—50° unterhalb des Erstarrungspunktes der Mol.-Verb. liegenden Temp.-Bereich allmählich erkalten gelassen wird. — Die Maßnahme nach Anspruch 2 ist in den Fällen wertvoll, in denen sonst keine völlige Erstarrung eintritt. 20 Verb. sind durch Angabe der FF. u. Schmelztemp. erläutert. — Hierzu vgl. F. P. 697881; C. 1931. II. 2538. (D. R. P. 541 035 Kl. 12p vom 26/4. 1927, ausg. 7/1. 1932. Tschechoslow. Prior. 15/3. 1927.) ALTPETER.

Einar Langfeldt und Ragnvald Hellerud, Oslo, Norwegen, *Gewinnung von Vitaminen aus Emulsionen*. Man verseift vitaminhaltige Stoffe, z. B. Lebertran, mit alkoh. NaOH u. extrahiert aus der Seifenlsg. mit Hilfe einer besonderen Vorr. mit Bzl. die Vitamine, wobei das Bzl. in gasförmigen Zustand in die gut gekühlte Lsg. von unten her eingeleitet wird, an der Oberfläche sich sammelt u. stetig abgezogen wird. (E. P. 361 343 vom 19/7. 1930, ausg. 17/12. 1931. Zus. zu E. P. 334 950; C. 1931. I. 121.) ALTPETER.

Johannes Zeissler, Altona, *Sterilisieren, vorzugsweise von Katgut*. Das Sterilisationsgut wird in eine Nährlsg. eingelegt, welcher ein unter den vorliegenden Bedingungen säurebildender Stoff, z. B. ein Kohlenhydrat, zugesetzt ist, u. in dieser Lsg. etwa 10 Tage belassen. Sämtliche Sporen sind dann in die vegetativen Formen übergegangen, während diese infolge der entstehenden Säure keine Sporen bilden. Bei der nachfolgenden Sterilisation erfolgt vollständige Abtötung der schädlichen Stoffe. (E. P. 360 796 vom 28/3. 1931, ausg. 3/12. 1931. D. Prior. 4/4. 1930.) KÜHL.

G. Analyse. Laboratorium.

E. Rinck, *Allgemeines über die indirekte Analyse*. Die theoret. Unmöglichkeit einer indirekten chem. Analyse eines Systems mit mehr als zwei Komponenten wird mathemat. abgeleitet. Die einzige Methode, die Bestandteile eines ternären Systems auf indirektem Wege zu bestimmen, besteht in der chem. Eliminierung einer Komponente, wonach ein binäres System entsteht, auf welches die indirekte Analyse anwendbar ist. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1465—67. Nov. 1931.) GURIAN.

M.-Th. François, *Über die bei der Benutzung von Benzol und Nitrobenzol in der Kryoskopie beobachteten Anomalien*. Das RAOULTsche kryoskop. Gesetz ist ein Grenzzgesetz. Vf. löst reine Fettsäuren in Bzl. u. Nitrobenz. u. berechnet die kryoskop. Konstanten. Die beiden Lösungsm. besitzen nur je eine Konstante, die aber bei den Fettsäuren mit der Anzahl der C-Atome regelmäßig ansteigt; für Eg. als gel. Substanz findet Vf. 29,7 bzw. 46,5, für Myristinsäure 46,2 bzw. 86,2. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1008—10. 23/11. 1931.) W. A. ROTH.

D. F. Stedman, *Zeitökonomie bei Laboratoriumsdestillationen*. Die Gleichungen für die fraktionierte Dest. idealer Mischungen werden so umgestaltet, daß das ökonomischste „Rückflußverhältnis“ leicht abgeleitet werden kann. Dabei wird das krit. Rückflußverhältnis benutzt, oberhalb dessen selbst eine unendliche Kolonne keine vollständige Trennung erreichen kann. Die Korrektionsfaktoren, um die das krit. Rückflußverhältnis variiert werden muß, um die größte Zeitökonomie zu erreichen, werden zusammengestellt. (Canadian Journ. Res. 5. 455—65. Okt. 1931. Ottawa, National Res. Lab.) LORENZ.

Goeke, *Über den Gebrauch des Liebig-Kühlers*. An Stelle der von ENDLER (C. 1931. II. 3638) vorgeschlagenen Befestigung des Schlauches am Ableitungsstutzen in Form einer Schleife, empfiehlt Vf. die Verwendung von Schlauchspiralen (Hersteller W. FEDDELER, Essen). — Anschließend Erwiderung von Endler. (Chem.-Ztg. 56. 23. 6/1. 1932.) R. K. MÜLLER.

J. K. Simons und E. C. Wagner, *Vergleich von acht Arten kleiner Fraktionierkolonnen vom Standpunkt der Verwendbarkeit im organisch-chemischen Praktikum*. Der HEMPEL-Aufsatz [mit (1) u. ohne Glasfüllung Rohr (2), Stäbe (3)], die YOUNGSCHE Birnenkolonne (4), der CLARKE u. KAHR'S-Aufsatz (5), die VIGREUX-Kolonne (6), die SNYDER-Kolonne (7) u. der WURTZSCHE Aufsatz (8) werden auf ihre Wirksamkeit, die nach HILL u. FERRIS (C. 1928. I. 379) berechnet wird, bei Destst. A.-W. u. Bzl.-Toluol verglichen. Die Wirksamkeit der Aufsätze nimmt ab in der Reihe: 7, 2, 6, 5, 4, 1. (Journ. chem. Education 9. 122—41. Jan. 1932. Philadelphia, Penn., Univ.)

LORENZ.

Maurice Copisarow, *Entwässerung von Salzen*. Als allgemeine u. gleichmäßige Methode wird vom Vf. die Dest. einer indifferenten Fl. von hohem Dampfdruck angewendet; die Fl. enthält das hydratisierte Salz oder eine wss. Lsg. davon. — Krystallisiertes CuSO_4 -Hydrat wurde in Toluol gegeben, u. das Toluol so lange abdestilliert, bis im Destillat kein W. mehr nachgewiesen werden konnte. In ähnlicher Weise wurden MgCl_2 -Hydrat u. verschiedene Salze von Fe, Ni u. Co entwässert. — Mit der Methode von STEPHEN (C. 1931. I. 916) wurden an anderen Salzen als SnCl_2 keine befriedigenden Resultate erhalten. (Nature 128. 838. 14/11. 1931. Manchester, Res. Lab.)

SKALIKS.

Victor Cofman, *Einfacher Apparat zum Vergleich des löslichen Anteils fester Substanzen*. Zeichnung des Solvometers, das einem Aräometer gleicht. Am Senkkörper hängt ein Metallgefäß mit durchlöcherter Boden, in das die zu prüfende Substanz gebracht wird. Der App. wird in die Lösungsfl. eingehängt, die Skala steigt infolge der Löslichkeit aus der Fl. Die Substanzen dürfen nicht feingepulvert sein. Vergleich mit gleichen Gewichtsmengen verschiedener Substanzen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 1057—58. 25/12. 1931.)

KÖNIG.

N. N. Andrejew, *Apparat für quantitative Untersuchungen der dispersen Systeme mit photoelektrischer Zelle*. (Vgl. C. 1931. I. 3147.) Zur Unters. von Oberflächengröße u. Konz. von kolloiden u. anderen dispersen Systemen wird eine Anordnung beschrieben, die im wesentlichen darauf beruht, daß das durch ein Teilchen zerstroute Licht auf die photoelektr. Zelle gerichtet wird u. der entstandene photoelektr. Strom gemessen wird. Ist die Lichtintensität der erzeugten Stromstärke proportional, so ist sie ein Maß für Größe u. Anzahl der Teilchen, u. die Methode eignet sich zum Studium von Erscheinungen, die mit dem Dispersitätsgrad u. der Konz. zusammenhängen. Der App. sowie dessen Eichung werden ausführlich beschrieben. (Kolloid-Ztschr. 57. 39—42. Okt. 1931. Leningrad, Biochem. Abt. d. Pasteur-Inst.)

GURIAN.

N. N. Andrejew, *Bestimmung der mittleren Größe der Teilchen in den dispersen Systemen mit Hilfe der photoelektrischen Zelle*. Mittels des im vorst. Ref. erwähnten App. können Teilchengrößenbest. unter Anwendung der RAYLEIGH'SCHEN Formel für die Lichtzerstreuung vorgenommen werden. Die Dispersität von Solen aus „Geigenharzmasse“ wurde bestimmt. Bei Elektrolytzusatz ergab sich, daß die Lichtzerstreuung zunächst zunimmt, um später, ohne daß sich sichtbare Koagulation bemerkbar macht, wieder abzunehmen. Aus den Lichtzerstreuungswerten lassen sich die Teilchenradien bestimmen, u. es läßt sich feststellen, bei welchem größten Radius, bei dessen Überschreitung die Lichtreflexion einsetzt, noch Lichtzerstreuung stattfindet. (Kolloid-Ztschr. 57. 42—47. Okt. 1931. Leningrad, Biochem. Abt. d. Pasteur-Inst.)

GURIAN.

Friedrich Müller, *Theorie und Methodik der Elektronenröhrenpotentiometer zur Messung elektromotorischer Kräfte*. III. (I. vgl. C. 1931. I. 1791; vgl. auch C. 1931. II. 2184.) Die Messung von Gleichspannungen mit Hilfe von Elektronenröhrenpotentiometern erfordert eine sorgfältige theoret. u. apparative Durchbildung für den Fall, daß der zu messenden Zelle nur minimale Ströme entnommen werden dürfen, oder daß die Zelle einen abnorm hohen inneren Widerstand aufweist. Die im Gitterstromkreis zu beachtenden Faktoren werden eingehend diskutiert u. die für ein einwandfreies Arbeiten geeigneten Punkte der Anodenstromkennlinie besprochen. Es wird die Konstruktion eines Röhrenpotentiometers beschrieben, welches auch bei abnorm hohen inneren Widerständen einwandfreie Messungen von EKK. gestattet, ohne Polarisation in der zu messenden Zelle hervorzurufen. Empfindlichkeit u. Genauigkeit werden erörtert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 155. 451—65. Aug. 1931. Dresden, Inst. für Elektrochemie u. physikal. Chemie der Techn. Hochsch.)

DÜSING.

Freleigh Fitz Osborne, *Polarisiertes Licht bei der mikroskopischen Untersuchung von Erzen und Metallen*. Vf. berichtet nach Besprechung der einschlägigen Literatur über eigene Erfahrungen bei der Anwendung polarisierten Lichtes. Durch Anwendung

von gekreuzten Nikols lassen sich isotrope Erze von anisotropen unterscheiden (z. B. Pyrit-Markasit; ungeätzte Schliche). Zwillingsbildg. kann leichter erkannt werden. Manche Minerale erscheinen, durch einen Nikol betrachtet in geänderter Farbe (z. B. Covellin). Zur quantitativen Best. der Drehung wird das BERTRAND-Okular empfohlen. Dem Vertikalilluminator gibt Vf. eine verbesserte Form. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1932. Nr. 237. Transact. 1—13. Jan.) KUTZELNIGG.

Václav Čupr, *Über physikalisch-chemische Titration*. Zusammenfassender Bericht mit Literatur bis Ende 1930. (Chemické Listy 25. 283—85. 303—07. 327—32. 15/8. 1931. Brünn, Masaryk-Univ.) MAUTNER.

H. D. van Oort, *Eine automatische Elektrode für p_{H} -Messungen*. Beschreibung der Apparatur mit Abbildung. (Internat. Sugar-Journ. 33. 578—81. Dez. 1931.) L.W.O.

Josef Havlik, *Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe einer Wasserstoff-Mikroelektrode*. Herst. u. Verwendung einer Mikroapparatur mit Wasserstoffelektrode u. Potentiometer werden beschrieben. (Časopis Československého Lékařnictva 11. 237—41. 1931.) MAUTNER.

Hans Holzer, *Zur Anwendung des p-Dimethylaminobenzylidenrhodanins in der Tüpfelanalyse*. Kritik an der von F. FEIGL u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 2487) veröffentlichten Arbeit über die „Spezifität“ des Ag-Nachweises mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin u. anschließend Auseinandersetzung über den Begriff der Spezifität eines Reagenses oder einer Rk. überhaupt. (Mikrochemie 10. 60—63. 1931. Wien, Punzierungsamt.) ECKSTEIN.

F. Feigl, *Bemerkungen zur Abhandlung von Herrn H. Holzer*. Entgegnung auf vorst. Kritik. (Mikrochemie 10. 64—65. 1931.) ECKSTEIN.

D. Raquet, *Konservierung von Oxalsäurelösungen*. Auch verd. Lsgg. von Oxalsäure sind jahrelang titerbeständig, wenn sie in brauner Flasche u. bei Ggw. von 0,25 g HgJ₂ pro Liter aufbewahrt werden. Dasselbe gilt für das Na- u. das NH₄-Salz. (Bull. Sciences Pharmacol. 37. Nr. 10. 205—06. 1930.) HERTER.

Otto Schimon, *Beitrag zur Handhabung der Destillationsmethoden zur Bestimmung des Wassergehaltes*. Das giftige Tetrachloräthan kann bei der W.-Best. nach der Dest.-Methode durch das ungiftige Perchloräthylen ersetzt werden. (Chem.-Ztg. 55. 982—83. 23/12. 1931. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchem.) R. K. MÜ.

Emil Truog, *Prüfung der Reaktion von destilliertem Wasser*. Dest. W. hat im Gleichgewicht mit der CO₂ der Luft ein p_{H} von 5,6 bis 5,8. Wenn bei mehrmaligem Umgießen von 5 ccm W., die mit 5 Tropfen 0,04%ig. Bromkresolpurpurlsg. versetzt sind, ein höheres p_{H} beobachtet wird, enthält entweder das W. oder die Luft merkliche Mengen NH₃. Es läßt sich so der Unterschied im NH₃-Geh. der Luft vor u. nach Regen- oder Schneefall feststellen. Reines W. hat prakt. kein Pufferungsvermögen, geringe Verunreinigungen können jedoch schon das p_{H} beeinflussen. (Science 74. 633—34. 18/12. 1931. Univ. of Wisconsin.) R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Akiji Fujita und Shiro Kasahara, *Zur jodometrischen und manometrischen Bestimmung des Stickstoffs mittels Hypobromit*. N-haltige Substanzen werden durch H₂SO₄ in Ggw. von K₂SO₄ u. H₂O₂ oxydiert, der gesamte N der biol. in Betracht kommenden Stoffe wird dabei in NH₃ umgewandelt. Die oxydierte Fl. wird neutralisiert u. durch Zusatz von Hypobromit entstandenes N₂-Gas manometr. nach WARBURG oder die überschüssige Hypobromitmenge jodometr. bestimmt. Die gemessenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze von ca. 5% mit den Mikro-KJELDAHL-Werten überein. (Biochem. Ztschr. 243. 256—68. 30/12. 1931. Tokio, KITASATO-Inst., Biochem. Lab.) SIMON.

W. R. G. Atkins, *Darstellung von salpetersäurefreier Schwefelsäure*. Für die Best. des Nitratgeh. von Seewasser stellt Vf. HNO₃-freie H₂SO₄ her durch vorsichtige Zugabe von (NH₄)₂S. Um einen Überschub sicher zu vermeiden, wird zweckmäßig noch so viel HNO₃ in der Säure belassen, daß gerade noch eine wahrnehmbare Farbrk. auftritt. (Nature 129. 93. 16/1. 1932. Plymouth, Marine Biol. Lab.) R. K. MÜLLER.

Sansei Kitajima, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure und der Molybdänsäure als Phosphorammoniummolybdat*. (Vgl. C. 1931. I. 3265.) Die Konz. der Reagenzien ist von großem Einfluß auf die Fällung. Ammoniummolybdat ist am löslichsten in 4,5-n. HNO₃. Diese Konz. ist aber im höchsten Maße ungeeignet für die Bldg. des Phosphorammoniummolybdats. Die Nitrate von NH₄, Na u. K beeinflussen die Genauigkeit des Verf. nicht, Ca, Sr, Zn, Cd, Cr u. Mn wachsender Konz. erhöht die Menge

des Nd., Cu, Mg, Fe, Co u. Ni erniedrigt sic. Zu hohe Molybdätkonz. führt zur Ausscheidung von Molybdänsäure. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Scienc. Papers Inst. physical chem. Res. 16. 285—330. Okt. 1931.)

L. WOLF.

Ludwig Wolf und Walter Jung, *Über die quantitative Bestimmung der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure*. Die Methode von RUPP u. FINK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3691) liefert darum keine guten Resultate, weil bei der Oxydation der H_3PO_2 in saurer Lsg. durch J gleichzeitig auch H_2PO_3 teilweise zu H_3PO_4 oxydiert wird. Vff. stellen fest, daß im bicarbonatalkal. Medium nur die H_3PO_3 durch Jod oxydiert wird. Zur Best. der beiden Säuren nebeneinander wird demzufolge in einer Probe durch Oxydation im sauren Medium mit Jod der H_3PO_3 -Geh. bestimmt (Jodverbrauch a ccm), in einer zweiten Probe wird zuerst im bicarbonatalkal. Medium die H_3PO_2 zu H_3PO_3 , dann nach dem Ansäuern die gesamte H_3PO_3 zu H_3PO_4 oxydiert (Jodverbrauch b ccm), $b-a$ ergibt den Jodverbrauch für H_3PO_2 (pro Molekül 4 Atome Jod). Maximaler Fehler 0,3 mg. Ggw. von H_2PO_3 u. von H_3PO_4 stört nicht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 337—46. 8/12. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) L. WOLF.

Ludwig Wolf und Walter Jung, *Über eine argentometrische Methode zur Bestimmung der Unterphosphorsäure bei Gegenwart von Phosphaten und Phosphiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Als neue Methode wird die Best. der H_2PO_3 als Ag_2PO_3 vorgeschlagen. Diese Verb. fällt in Ggw. von Phosphaten u. von Phosphiten bei $pH = 1-2$ — Ansäuern mit H_3PO_4 oder mit $HCOOH$ — mit überschüssigem $AgNO_3$ als gut filtrierbarer Nd. aus. Der abfiltrierte Nd. wird in HNO_3 gelöst u. das Ag bestimmt. Fehler etwa 0,5 mg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 347—53. 8/12. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

L. WOLF.

Ludwig Wolf und Walter Jung, *Über die quantitative Bestimmung der phosphorigen Säure, der unterphosphorigen Säure, der Unterphosphorsäure und der Phosphorsäure*. Ggw. der H_3PO_2 stört die argentometr. H_3PO_3 -Best. Der Analysengang ist darum folgender: Best. der H_3PO_3 u. der H_3PO_2 auf jodometr. Wege. In einer dritten Probe Ausfällung der H_3PO_3 , H_2PO_3 u. H_3PO_4 mit überschüssiger $Ba(NO_3)_2$, Lösen des Nd. in 10% H_3PO_4 u. Best. der H_2PO_3 auf argentometr. Wege (vgl. vorst. Ref.). Nach Oxydation der vierten Probe Best. der H_3PO_4 als $Mg_2P_2O_7$ u. Berechnung aus der Differenz. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 353—60. 8/12. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

L. WOLF.

B. Sjollem und J. W. Dienske, *Die Bestimmung von Natrium in organischen Substanzen mit hohem Kaliumgehalt*. Es wird gezeigt, daß die Methode zur direkten Best. von Na als Uranyl-Zn-Na-Acetat für manche Zwecke sehr brauchbar ist, sowohl für Salzlsgg., wie für organ. Substanzen, daß sie aber zu hohe Resultate liefert, wenn neben Na viel K vorkommt. Es wird eine Änderung der Methode angegeben, die auch in diesen Fällen richtige Werte liefert. Ein Teil des K wird dabei durch Weinsäure entfernt. (Biochem. Ztschr. 243. 396—400. 30/12. 1931. Utrecht, Reichsuniv., Lab. f. medicin. Veterinärchemie.)

KOBEL.

Austerweil und Lemay, *Über eine volumetrische Methode der Kaliumbestimmung*. Eine Methode zur Schnellbest. von K wird beschrieben, die im wesentlichen darauf beruht, daß K mit Na-Cobaltinitrit gefällt u. nach Zugabe von A. erhitzt u. filtriert wird. Der Nd. wird mit W. gewaschen, in verd. HCl gel., u. die Lsg. mit Ätznatron neutralisiert. Dann wird 1-n. Na_2CO_3 im Überschuß zugesetzt, wobei das Co als Carbonat ausfällt. Die Lsg. wird samt Nd. in ein Meßgefäß gebracht u. filtriert. Nun wird in einem aliquoten Teil der Lsg. das Carbonat mit HCl zurücktitriert. Die verbrauchte Kohlensäure ergibt den K-Geh. — Die Bestst. lassen sich in $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit einer Genauigkeit von 0,5—1,5% durchführen. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1541 bis 1542. Nov. 1931.)

GURIAN.

L. Guzelj, *Über die Bestimmung des Bleies in barythaltigen Bleierzen*. Unterr. über die Fehlerquellen der Sulfatmethode. Die Löslichkeit des Bleisulfates wird in deutlich essigsäuren Ammonacetatlsgg. vermindert, in ammoniakal. Lsg. dagegen erhöht. Ist neben $PbSO_4$ auch $BaSO_4$ vorhanden, so bleibt viel Pb im Nd., das durch energ. Kochen mit Ammonacetatlsgg. aber in Lsg. geht. (Arhiv Hemiju Farmacijui Zagreb 5. 204—11. 1931. Laibach, König Alexander I. Univ.)

MAUTNER.

M. Jean, *Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber*. Zur Messung gelangt das zur Bldg. von HgJ_2 nötige J in Form von Jodat. Das Hg wird durch Formalin als Metall ausgefällt, in 0,02-n. J-Lsg. gel. u. nach Vertreiben des überschüssigen J auf dem Wasserbad das an Hg u. Alkali gebundene J bestimmt. Hierzu

wird entweder nach BERNIER u. PERON (Journ. Pharm. Chim. [6] 3 [1911]. 242) mit KMnO_4 oder mit Br in Jodat übergeführt u. das nach Zusatz von KJ u. Äg. frei werdende J mit 0,02-n. Thiosulfat titriert. Wegen des in der J-Lsg. vorhandenen KJ ist Leervers. erforderlich. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 3. 176—83. 1931.) HERTER.

J. Golse und M. Jean, *Sehr empfindliche Methode zum Nachweis und zur nephelometrischen Bestimmung sehr kleiner Mengen Quecksilber*. Die Methode beruht auf der Messung der Trübung, die auf Zusatz von Alkaloidsalz u. KJ zu der Lsg. von *Mercurisulphat* auftritt. 1 ccm der Lsg., die nicht unter 2 mg Hg im Liter enthält, wird mit je 0,1 ccm 2,5⁰/₁₀g. Strychninsulfatlsg. u. 0,5⁰/₁₀g. KJ-Lsg. versetzt u. die entstehende Trübung mit der verglichen, die bekannte Mengen Hg hervorrufen. Bei Vorliegen von noch verdünnteren Lsgg. von Hg bis herab zu 0,2 mg im Liter kann man das Hg anreichern. Man versetzt 25 ccm der Lsg. mit 0,1 ccm einer Lsg. von 1 g As_2O_3 u. 5 ccm n. NaOH im Liter u. fällt mit BOUGAULTS Reagens As u. Hg aus. Der unter Zentrifugieren ausgewaschene Nd. wird durch einen Tropfen Br in Lsg. gebracht, das überschüssige Br durch einen Luftstrom entfernt. Dann fügt man 1 Tropfen einer wss. Lsg. von 0,01 g Phenolphthalein u. 1 ccm NaOH in 100 ccm, 1 Tropfen n. NaOH u. 0,1-n. H_2SO_4 bis zur schwach sauren Rk. zu, ergänzt mit W. zu 1 ccm u. beendet die Best. wie oben. Die Vergleichslsg. muß in der gleichen Weise behandelt werden. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 3. 168—76. 1931.) HERTER.

Georges Denigès, *Über ein sehr empfindliches Reagenspapier zum Nachweis von Quecksilber, Arsen und Antimon*. Man tränkt weißes, nicht zu dünnes Löschpapier mit der C. 1931. II. 1168 angegebenen Lsg. Hg wird durch Betupfen des Papiers mit der Lsg., As u. Sb in Form ihrer Wasserstoffverbb. nachgewiesen. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 3. 157—62. 1931.) HERTER.

G. Scagliarini und P. Pratesi, *Volumetrische Vanadin- und Chrombestimmung. (Elektrochemische Bemerkungen über die Reduktionsaktivität des metallischen Kupfers.)* (Vgl. C. 1929. II. 2229.) Analog der Red. von Fe^{III} u. U^{VI} läßt sich auch die Red. von V^{V} zu V^{III} u. von Mo^{VI} zu Mo^{V} in 10—15⁰/₁₀g. H_2SO_4 mit Cu quantitativ ausführen, worauf anschließend durch Titration mit $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 die Best. von V bzw. Mo erfolgt. Auch hier muß HCl ausgeschossen werden. Eine indirekte Best. von $\text{PO}_4^{\text{'''}}$ über Phosphormolybdat dürfte ebenfalls auf diesem Wege möglich sein. Daß Ti^{IV} mit Cu nicht zu Ti^{III} reduziert werden kann, erklärt sich aus dem Oxydations-Red.-Potential der beteiligten Ionen, ebenso auch, daß die Red. des V^{V} nicht bis zur V^{II} -Stufe führt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 298—300. 1931. Bologna, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Walther Gerlach und Konrad Ruthardt, *Spektralanalytische Untersuchungen an Platinmetallen und -legierungen*. Nach einer Besprechung der Eignung u. der Empfindlichkeit der spektralanalyt. Methoden im allgemeinen wird auf die Anwendung zur Unters. der Pt-Metalle eingegangen. Es werden die Spektrallinien zusammengestellt, an welchen häufig vorkommende Fremdelemente in den Pt-Metallen erkenntlich sind, u. die anderen Spektrallinien, welche wegen Koinzidenz mit schwachen Pt-Linien nicht brauchbar sind. Vorher werden noch einige Hilfsmittel angegeben, die zur Aufklärung der Frage nach der Zugehörigkeit einer „verdächtigen“ Linie dienen, wenn die Sicherheit der Tabellen versagt oder eine der genannten Koinzidenzen möglich ist. Zum Schluß folgen experimentelle Ergebnisse über die quantitative Analyse von Legierungen aus Pt mit Ir bzw. Rh nach der Methode der homologen Linienpaare. (Festschr. fünfzigjahr. Bestehen Platinschmelze G. SIEBERT, Hanau 1931. 51—71. München, Physikal. Inst. d. Univ. Sep.) SKALIKS.

Organische Substanzen.

Ernest Kahane, *Über die Möglichkeit der Zerstörung bedeutender Mengen organischer Substanz mittels Perchlorsäure*. (Vgl. C. 1931. II. 1035.) In Fortsetzung seiner Unters. gelingt es Vf., bis 200 g frischer organ. Substanz tier. Ursprungs in etwa $\frac{1}{2}$ Stdn. zu zerstören. Die Probe wird zunächst mit einem HNO_3 - H_2SO_4 -Gemisch behandelt, wobei die durch Salpetersäure angreifbaren Stoffe oxydiert werden, u. der Rest von Schwefelsäure angegriffen wird. Die nach Entfernung des W. sowie der überschüssigen HNO_3 erreichte Temp. von 180—190° genügt, damit die nun tropfenweise zugefügte Perchlorsäure momentan reagiert u. eine vollkommene Zerstörung der organ. Substanz herbeiführt. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1018—20. 23/11. 1931.) GURIAN.

A. E. Kretow, A. N. Pantschenko und K. K. Ssawitsch, *Bestimmung von Haloiden in organischen Verbindungen mit Hilfe von Natriumsulfid*. Die Methode

beruht im wesentlichen darauf, daß das mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ abgespaltene Halogen mit AgNO_3 gefällt u. nach VOLHARD bestimmt wird. Die ausgeführten Probeanalysen zeigen die Anwendbarkeit der Methode bei Halogenbest. in den Derivv. der Fett- u. aromat. Reihe, wobei in den Fällen, wo das Halogen sich sowohl im Kern als auch in der Seitenkette befindet, nur dasjenige aus der Seitenkette abgespalten wird. Bei Verb., die während der Analyse tief gefärbte Lsgg. ergeben, muß eine Oxydation mit Permanganat eingeschaltet werden. Diese ist bei den meisten Verb., die in der Kette As, S u. mehrere Halogenide enthalten, erforderlich. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 419—22. 1931.) GURIAN.

Břetislav G. Šimek, *Über die Bestimmung von Stickstoff in organischen Nitro- und Azoverbindungen nach Kjeldahl*. Von den verschiedenen Modifikationen empfiehlt Vf. eine vorangehende Red. mit Alkalihydrosulfit. Literaturzusammenstellung. (Chemický Listy 25. 322—25. 1931.) MAUTNER.

Vladimír Staněk und Tibor Nemes, *Über eine mikroanalytische Methode zur Identifizierung organischer Stoffe*. Vorl. Mitt. Eine schnelle Mikromethode zur Best. der Oxydationszahl, d. h. derjenigen Menge Sauerstoff, ausgedrückt in % KJO_3 , welche zur vollständigen Mineralisation der betreffenden Substanz zu H_2O u. CO_2 nötig ist. Die Oxydation geschieht mit KJO_3 u. H_2SO_4 . Bei N-haltigen Stoffen entsteht NH_3 , das quantitativ bestimmt werden kann. Die Oxydationszahl stimmt mit der theoret. berechneten in den Zehntel % überein u. kann ebenso wie der F. oder die Elementaranalyse zur Identifizierung dienen. (Chemický Obzor 6. 170—74. 1931. Prag, Inst. f. Zuckerind.) MAUTNER.

L. Rosenthaler, *Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen*. VI. (V. vgl. C. 1931. II. 3235.) Die Rk. von REICH-PAPASOGLI (Färbung mit Co-Salzen in Ggw. von NaOH) wurde an Alkoholen, organ. Säuren, Zuckern u. anderen OH enthaltenden Verb. geprüft. Die lange lila bleibenden Lsgg. (Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Mandelsäure) enthalten vermutlich eine komplexe Kobaltverb. Nachträgliche Grünfärbung (Chinasäure, Amygdalin etc.) deutet auf Bldg. einer komplexen Kobaltverb. hin, denn die Grünfärbung entsteht bei Zusatz von H_2O_2 sofort. — Die TAYLORSche Rk. auf Citronensäure (C. 1920. II. 516) tritt bei den Salzen viel leichter ein als bei der Säure. — Es wurde das Verh. von Phenolen gegen Hg-Acetat in Tetrachlorjod u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ geprüft. Ergebnisse im Original. (Pharmaz. Ztg. 76. 888—90. 1931.) SCHÖNF.

L. Rosenthaler, *Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen*. VII. (VI. vgl. vorst. Ref.) Es wurde das Verh. von Alkoholen (CH_3OH , A., Isopropylalkohol, Glycerin, Mannit), Aldehyden (CH_2O , $\text{CH}_3\text{-CHO}$) u. Oxyssäuren (Milch-, Wein-, Citronensäure) u. Kohlenhydraten gegen Mercuriacetat geprüft. Abscheidung von Mercurioacetat fand statt bei sämtlichen Alkoholen, den Kohlenhydraten u. CH_2O ; bei CH_3CHO ging die Red. bis zum Hg. Milchsäure gibt keine Abscheidung, Weinsäure bildet in der Kälte einen Nd., ebenso Citronensäure; letzterer ist ll. in Essigsäure, ersterer unl. Am einfachsten läßt sich die oxydierende Wrkg. des $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ auf organ. Stoffe mit Guajaktinktur nachweisen, die rasch Bldg. von Guajakblau erkennen läßt. Bei Isopropylalkohol wurde Bldg. von Aceton nachgewiesen. — Rkk. mit $\text{Cu}(\text{CN})_2$: α -Naphthol, weißliche, dann blaüliche Fällung; Brenzcatechin, brauner, dann grauer Nd.; Hydrochinon, weiße, Pyrogallol, braune Fällung; Protocatechusäure, braune, zuletzt graublaue Fällung; Gallussäure, hellbrauner, dann grauer Nd.; Tannin, allmähliche Nd.-Bldg.; p-Aminophenol, braune, dann graue Fällung (Fl. blau); α -Naphthylamin in Eg., blauer Nd.; m-Phenylendiamin, graue, p-Phenylendiamin braune Fällung; Adrenalin, Rotfärbung; Antipyrin, braune Fällung; Pyramidon, blaugraue Fällung; Apomorphin, schmutzvioletter Nd. — Rkk. mit Cuprirhodanid: β -Naphthol, grauer, p-Phenylendiamin hellbrauner Nd.; Gallussäure, braun, dann weißer Nd. — Verh. gegen CuSO_4 : Pyramidon, weißlicher Nd. beim Erhitzen; m-Phenylendiamin, Blaufärbung u. Fällung. — m-Kresol gibt mit einer Lsg. von wenig Vanillin in 80%ig. H_2SO_4 Himbeerrotfärbung (1 Tropfen in einer Lsg. 1:1000). Die LINDESche Rk. auf Myrrhe hängt also mit der Ggw. von m-Kresol zusammen. — Mit Ausnahme von Harnstoff u. Coffein geben alle Basen (Anilin, Antipyrin, Brucin, Chinin, Urotropin, Pyridin, Piperidin, Veratrin) Rotfärbung mit SCHIFFSchem Reagens. — Es gelang nicht, die Rk. $\text{HCOONH}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCN}$ als Identitätsrk. für NH_4 -Formiat zu verwerten. (Pharmaz. Ztg. 76. 1301—02. 18/11. 1931.) SCHÖNFELD.

C. H. Werkman, *Bestimmung von organischen Säuren*. II. Bestimmung von Mischungen zweier Fettsäuren durch Verteilung zwischen Äthyläther und Wasser. (I. vgl.

C. 1930. II. 1891.) Bei den Verss. in gleicher Anordnung u. mit gleichen Voll. wie früher mit Isopropyläther betrug die Konstante bei 25° für Buttersäure 8,1, Propionsäure 12,4, Essigsäure 19,2, Milchsäure 22,5 ccm 0,1-n. Mischungen folgten der Mischungsregel. Graph. Darst. für Buttersäure-Propionsäure-Essigsäuremischungen. Der Teilungskoeffizient für gleiche Voll. Ä.: W. betrug für Essigsäure 0,434: 1, Propionsäure 1,73: 1, Buttersäure 6,28: 1. Weitere Einzelheiten im Original. (Iowa State College Journ. Science 4. 459—64. Iowa State College.) GROSZFELD.

C. H. Werkman, *Die Bestimmung der organischen Säuren. III. Mitteilung über die Verwendung des Isoamyläther-Wassersystems beim Teilungsverfahren.* (II. vgl. vorst. Ref.) In gleicher Versuchsanordnung wie mit Isopropyläther (C. 1930. II. 1891) oder Ä. (vgl. vorst. Ref.) betrug die Teilungskonstante nach Vf. für Buttersäure 16,9, Propionsäure 21,4, Essigsäure 24,3, Milchsäure 26,0. Für Gemische wird graph. Tafel wie früher angegeben. Ein Vorteil des Isoamyläthers ist seine Unlöslichkeit in W. Die Scheidung der Emulsion nach dem Schütteln erfolgt etwas weniger rasch wie bei Ä. (Iowa State College Journ. Science 5. 1—3. Iowa, Agricolt. Experim. Station.) Gd.

C. H. Werkman, *Bestimmung organischer Säuren. IV. Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von zwei Fettsäuren in einem Gemisch.* (III. vgl. vorst. Ref.) Zur beiläufigen Best. von 2 Fettsäuren im Gemisch wird die Lsg. auf etwa 0,1- bis 0,05-n. eingestellt. Bei einer Einstellung auf 0,1-n. wurden 30 ccm Lsg. mit 20 ccm Ä. 1 Min. geschüttelt; nach 3 Min. werden 25 ccm der wss. Schicht mit 0,1-n. Alkali gegen Phenolphthalein titriert. Die Anzahl ccm 0,1-n. Alkali, die zur Neutralisation von 25 ccm wss. Schicht erforderlich sind, werden als die Ä.-Verteilungskonstante bezeichnet. In gleicher Weise wird die *Isopropylätherverteilungskonstante* bestimmt. Beträgt diese 16,8, so folgt aus im Original nachzusehenden Diagrammen, daß dies einem Gemisch von 89% 0,1-n. Propionsäure u. 11% 0,1-n. Essigsäure oder aber einem Gemisch von 40% Buttersäure u. 60% Essigsäure entspricht. Beträgt gleichzeitig die Ä.-Verteilungskonstante 13,7, so folgt aus den Diagrammen, daß sie ebenfalls 40% 0,1-n. Buttersäure + 60% 0,1-n. Essigsäure, aber 80% 0,1-n. Propionsäure u. 20% 0,1-n. Essigsäure entspricht. Es liegt also ein Gemisch von 40% Buttersäure + 60% Essigsäure vor. Zur Kontrolle wird noch die *Isoamyläther-W.-Verteilungskonstante* bestimmt. Ergeben 2 Systeme (Ä., Isopropyläther) kein klares Bild, so wird noch die Verteilung in einem dritten System untersucht. Die Methode ist nicht auf die flüchtigen Säuren beschränkt u. ist besonders für die Best. organ. Säuren bei Fermentationsvorgängen geeignet. (Iowa State College Journ. Science 5. 121—25. 1931. Iowa State Coll.) SCHÖNFELD.

J. Fiehe und W. Kordatzki, *Über die Fructosebestimmung auf jodometrischem Wege.* Vf. fanden, daß die Zerstörung der Fructose beim Erhitzen mit HCl unter gleichen Bedingungen stets in gleicher Weise erfolgt, wenigstens bzgl. der Jodoxydierbarkeit der Zers.-Prodd. Die Oxydationsbedingungen für die säurebehandelten Mischungen von Glucose u. Fructose lassen sich (durch Anwendung von Na₂CO₃ u. NaHCO₃ in bestimmtem Verhältnis) so gestalten, daß die Ergebnisse den berechneten annähernd entsprechen. Einzelheiten im Original. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 516—22. Okt. 1931. Landsberg, Warthe, Pr. Hygiene-Inst.) GROSZFELD.

Trifón Ugarte, *Neue Methode zur Schnellbestimmung des reduzierenden Zuckers in Sirupen, Blut, Cerebrospinalflüssigkeit, Milch und Harn.* Das Verf. des Vf. beruht auf der Red. einer alkal. Lsg. von Cu(OH)₂ in Glycerin. Die Lsg. wird so eingestellt, daß 1 ccm von ihr 1 mg wasserfreier Glucose entspricht. Die zu untersuchende Lsg. wird allmählich so weit verd., daß von ihr 0,9 oder mehr ccm zur völligen Red. von 1 ccm Cu-Lsg. erforderlich sind. Aus der dafür notwendigen Verdünnung läßt sich der Geh. an reduzierendem Zucker in der zu untersuchenden Fl. berechnen. Beispiele werden angegeben. (Anales Assoc. quim. Argentina 19. 137—61. Juli-Aug. 1931. Buenos-Aires, Dep. Nacional de Higiene.) WILLSTAEDT.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. J. Mikuličić, *Beitrag zur Technik der Vitalfärbung der Retikulocyten.* (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb 5. 216—27. 1931. Zagreb, Univ.) MAUTNER.

Wilhelm Plahl, *Zum Nachweis verholzter Pflanzenmembranen mit Phloroglucin und Salzsäure.* Die Schmitte werden in wenigen Tropfen einer Mischung von gleichen Teilen 2,5% ig. alkoh. Phloroglucinlsg. mit wss. Chloralhydratlsg. (5: 2), der 4% HCl (D. 1,125) zugesetzt sind, auf einem Uhrglase etwa 30 Min. liegen gelassen u. dann in Chloralhydrat mkr. beobachtet. Die Rotfärbung der verholzten Stellen setzt in

dem Reagens in etwa 5 Min. ein u. nimmt dann zu. Vorteile sind geringere Belästigung durch HCl-Dämpfe. Weitere Reagensvorschriften, auch ohne A. u. ohne Chloralhydrat. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 603—06. Nov. 1931. Prag, Deutsche Univ.)

GROSZ FELD.

Konrad L. Zirm, *Zur gasometrischen Bestimmungsmethode der Aminogruppen nach D. D. van Slyke*. Das bei der Unters. eiweißhaltiger Fll. häufig auftretende Schäumen läßt sich durch eine kleine Änderung der App. beseitigen. (Biochem. Ztschr. 243. 310—11. 30/12. 1931. Berlin, Charité, chem. Abt. d. patholog. Inst.) SIMON.

Konrad L. Zirm und Johann Benedict, *Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der Aminosäuren im Blutsrum*. Vff. verwenden die Methode von LINDERSTRÖM-LANG (C. 1928. I. 1796), die auf der Titration von $\text{NH}_2\text{-N}$ mit alkoh. HCl in acetonhaltiger Fl. unter Verwendung von α -Naphthylrot als Indicator beruht. Nach VAN SLYKE ausgeführte Kontrollbest. ergaben stets etwas höhere Werte, die nach der FOLINSchen Methode erhaltenen Werte stimmten mit den titrimetr. gut überein. Von zu n. Serum zugesetztem Alanin konnten 98,8—100% wiedergefunden werden. (Biochem. Ztschr. 243. 312—15. 30/12. 1931. Berlin, Charité, chem. Abt. d. patholog. Inst.) SIMON.

Frank Dickens und František Šimer, *Der Stoffwechsel von normalem und Tumorgewebe*. III. *Eine Methode für die Bestimmung des respiratorischen Quotienten in Serum*. Modifikation der WARBURG'schen manometr. Methode zur Messung der Gewebsatmung. (Biochemical Journ. 25. 973—84. 1931. London, Middlesex Hosp., Courtauld Inst. of Biochem.) KREBS.

M. Lafargue, *Bestimmung der freien organischen Säuren im Harn*. Man ermittelt das pH des Harns u. seinen Geh. an P_2O_5 . Nach einer Formel u. Tabelle im Original findet man hieraus die Menge der vorhandenen primären Phosphate. Der Rest der gegen Phenolphthalein titrierbaren Acidität entspricht den freien organ. Säuren. (Vgl. auch C. 1931. II. 2909.) (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 3. 202—07. 1931. Bordeaux.) HERTER.

Otto Fürth und Rudolf Scholl, *Über das Auftreten von Phenolderivaten im Harn und deren quantitative Auswertung auf Grund der Millon'schen Reaktion*. Die phenol., durch die MILLON-Rk. erfassbaren Harnsubstanzen können in die beiden Kategorien der ätherlöslichen u. ätherunl. Phenole getrennt werden. Zur Best. des ätherlöslichen Anteils wird eine größere Harnportion bei kongosaurem Rk. im Vakuum u. N_2 -Strom bei niedriger Temp. eingeeengt, mit Ä. ausgeschüttelt, dem Ä. die Phenolsubstanz mit NaOH entzogen u. darauf der MILLON-Colorimetrie unterworfen. Der ätherunl. Phenolanteil wird in der durch Fällung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -haltigem A.-Ä. abgetrennten harnstofffreien Harnfraktion ermittelt. Nach Beseitigung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch H_2SO_4 , störenden Substanzen durch Phosphorwolframsäure, dieser durch Chinin u. Überschuß an letzterem durch NaOH ist eine Best. des Phenols mittels der MILLON-Rk. unter bestimmten Bedingungen möglich. Die direkte Anwendung der MILLON-Rk. auf den Harn ist höchst irreführend u. nicht ratsam. Vff. halten die maßanalyt. Indicanbest. im Harn nach WANG für unsicher u. empfehlen eine colorimetr. Schätzung (indigodisulfosaures Na als Standard). Im n. menschlichen Mischharn fand sich ätherunl. Phenol nur in Spuren, ätherlösliches Phenol dagegen im Mittel 4,7 mg-%, Indigo aus Harnindican 0,8—1,3 mg-Prozent. — Auch in patholog. Harnen hielt sich die Menge der ätherlöslichen Phenole innerhalb n. Grenzen, die Menge der ätherunl. Phenole stieg dagegen erheblich an (bis 36 bzw. 104 mg-%). In Harnen vom Schizophrenen waren die Phenolkörper nur ausnahmsweise vermehrt (vgl. GULLOTTA, C. 1930. I. 3071). — Das Harnindican u. die Fraktion der ätherunl. Harnphenole gehen unabhängig voneinander in den Harn über. (Biochem. Ztschr. 243. 274—91. 30/12. 1931. Wien, Univ., Med.-chem. Inst.) SIM.

Victor Zotier, *Untersuchungen über das Albumin und das Pseudoalbumin des Harns*. Genaue Nachprüfung der üblichen Verf. zum Nachweis von Albumin im Harn ergab, daß nur die Rk. mit HNO_3 in der Kälte spezif. ist, während durch Eg., Trichloressigsäure, HCl u. Kochen, auch bei Ggw. von Neutralsalzen stets Pseudoalbumin mit ausgefällt wird. Die Rk. wird entweder nach HELLER als Schichtprobe oder durch Vermischen von 5 ccm Harn mit 0,4 ccm HNO_3 ausgeführt. Pseudoalbumin erwies sich als n. Bestandteil des Harns; seine Menge beträgt durchschnittlich 0,05 g im Liter. Es stammt aus den Leukocythen u. den Epithelien. (Bull. Sciences pharmacol. 38. 337—46. 413—23. 1931.) HERTER.

A. Zimmer, E. Lendel und W. Fehlow, *Zur Kritik der interferometrischen Methode der Abderhaldenschen Reaktion*. III. Teil. *Ergebnisse bei Fettsüchtigen und*

Schlusszusammenfassung. Nachdem Vff. im II. Teil ihrer Arbeit (C. 1931. I. 2790) die interferometr. Abbaubilder bei BASEDOWscher Krankheit untersucht hatten, wenden sie sich im vorliegenden III. Teil der Besprechung der Ergebnisse bei einer großen Zahl von Fettsüchtigen zu, wobei sie zunächst kurz auf den klin. Verlauf eingehen u. die Kontrollunterss. (Grundumsatz) erörtern. Bzgl. der Fettsüchtigen finden Vff., daß sich bei den *Anfangskurven* Abbaubilder ergeben, die durch die Verteilung der patholog. veränderten Abbauwerte vier Hauptgruppen (Hypophysen-, Schilddrüsen-, Thymus- u. Keimdrüsengruppe) erkennen lassen. Diese Feststellung ermöglicht wichtige Hinweise für die Behandlung. — Die *Verlaufskurven* während der Kur zeigen für die Gewichtsabnahmekurven in einem hohen Prozentsatz einen kleinen Thymuswert, für die Gewichtszunahmekurven dagegen wiederholt sich das Bild der Anfangskurven, wobei jedoch die Werterhöhungen ausgesprochener sind. — Die *Schlusskurven* zeigen bei den klin. erfolgreich Behandelten eine Normalkurve, in anderen Fällen besteht die Neigung zur Gewichtszunahme weiter. In einzelnen Fällen besteht Neigung zur Gewichtsabnahme. — Zum Schluß geben Vff. einen zusammenfassenden krit. Bericht ihrer auf etwa 90 000 Einzelunterss. gestützten Ergebnisse. Sie äußern sich zur Theorie u. Technik der Methode u. untersuchen die Fehlerquellen. Die Ergebnisse beim Gesunden, die Beeinflussungsmöglichkeit der Abbaubilder u. die Ergebnisse bei bestimmten endokrinen Krankheitsgruppen werden besprochen. (Fermentforsch. 13. 64—96. 1931. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

Hans Langenbruch, Hilfsmittel für neutrale Ultraviolettbeleuchtung bei der Strukturuntersuchung. Zwecks Ausnutzung der Reflexion des kurzwelligen ultravioletten Lichts bei der Bestrahlung eines Bleistiftstriches für forens. Zwecke wurde ein Vertikal-Illuminator für Quarzobjektive konstruiert, bei dem sich eine „neutrale“, d. h. unabhängige Ultraviolettreflexion ergibt, gleichgültig in welcher Richtung der Bleistiftstrich verläuft. (Chem.-Ztg. 55. 761—62. 3/10. 1931.) SCHÖNFELD.

G. Weißmann, Allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung von Quecksilber in Präparaten und Gemischen. Krit. Besprechung u. Nachprüfung der bekannten Methoden zur Best. von Quecksilber. Keine ist allgemeiner Anwendung fähig. Vf. empfiehlt dafür die von ihm modifizierte Methode von WINKLER (C. 1928. I. 1897): Das über Schwefelsäure getrocknete Präparat mit 20 cem W., 5 cem verd. Salzsäure u. 2 g Natriumhypophosphit versetzen, bis zur Lsg. u. Bldg. von metall. Hg erwärmen, durch Watte filtrieren u. nachwaschen mit W. (Probe mit AgNO_3). Überführen von Watte u. Nd. in einen 10 cem konz. Salpetersäure enthaltenden Kolben, zufügen von Permanganat bis zur Rosafärbung, entfärben mit Ferrosulfat. Titrieren mit 0,1-n. Ammoniumrhodanid (1 cem = 0,0103 Hg). Indicator Ferrisulfatlg. — Viele organ. Hg-Präparate scheiden auch ohne vorausgehende Zerstörung metall. Hg ab. — Bei der quantitativen Hg-Best. in Arzneigemischen gibt die Methode gute Resultate: Präparat mehrmals mit verd. HCl auskochen (letztes Filtrat mit Na_2S prüfen) oder gegebenenfalls genau wie oben behandeln. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 561—65. 3/9. 1931. Kiew.) P. H. SCHULTZ.

J. Büchi, Zur Gehaltsbestimmung einiger Formaldehydpräparate und zur Bereitung des Liqueur Formaldehydi saponatos. Ergb. D.A.B. 6. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 1172 referierten Arbeit. Nachzutragen ist: Die Herst. der Formaldehydseifenlg. nach Ergb. D.A.B. 6 führt zu einem Verlust von 6% Formaldehyd. Vf. schlägt vor, das Formalin der klaren Kaliseifenlg. zuzusetzen. — Zur Best. einer 4—6%ig. alkoh. Formaldehydsg. benutzt man die Sulfitmethode: 25 cem der genau gewogenen u. auf 100 cem verd. Lsg. mit 3 Tropfen Thymolphthalein versetzen, mit n-NaOH neutralisieren u. weiter verfahren wie bei Formaldehydseifenlg. (Pharmaz. Ztg. 76. 1063. 23/9. 1931.) P. H. SCHULTZ.

J. A. Serrallach und R. J. Owen, Bestimmung von Phenolphthalein in pharmazeutischen Mineralölemulsionen. Verschiedene Methoden der Geh.-Best. von Phenolphthalein in Zubereitungen werden besprochen u. folgende colorimetr. Methode für Mineralölemulsionen wird angegeben: Genau 10 g mit W. auf 100 cem verdünnen, 2 cem davon mit A. auf 25 cem verdünnen. Vergleichslsg. von 10 mg in 100 cem 96%ig. A. Je $\frac{1}{2}$ cem der beiden Lsgg. in 2 verschiedene 20-cem-Portionen 0,01-n. NaOH geben u. im Colorimeter vergleichen. Führt Verdünnen nicht zum Ziele, wiederhole man mit anderen Mengenverhältnissen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 648—50. Juli 1931. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) P. H. SCHULTZ.

Lajos Dávid, Über eine neue Methode zur Bestimmung von Morphin. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3366.) Einzelheiten über die Morphinbest. nach der früher angegebenen

Methode in Domopon, Pantopon oder Opium concentratum, Capita Papaveris u. Syrupus Diacodii. (Pharmaz. Ztg. **76**. 748—49. 1931.) SCHÖNFELD.

E. Källström, *Titrimetrische Bestimmung von Dilaudid*. Zur Best. des Dilaudids (Dihydromorphinons) ist vor dem Extrahieren mit Chlf. nach der Methode von SCHULEK („Analysmethoden, samlade och utarbetade av Nordiska specialitetskommissionen“, Heft VI, S. 40) nicht mit NH_3 , sondern mit NaHCO_3 oder Na_2CO_3 zu alkalisieren. (Svensk farmac. Tidskr. **35**. 698—701. 30/12. 1931.) WILLSTAEDT.

Peter Valaer, *Eine Untersuchung über Rhabarber und eine quantitative Bestimmung einiger seiner Bestandteile*. Es wird eine Methode zur Best. der *Anthrachinone* in *Rhabarberzubereitungen* angegeben, die auf der Messung der gelben Farbe der äther. Ausschüttelung der *Anthrachinone* u. der roten Farbe ihrer wss.-alkal. Lsg. im LOVIBOND-Tintometer beruht. Für eine gravimetr. Best. werden genaue Arbeitsvorschriften mitgeteilt. Um auch die gebundenen *Anthrachinone* zu erfassen, hydrolysiert man vor der Best. durch Kochen mit H_2SO_4 . (Amer. Journ. Pharmac. **103**. 495—503. Sept. 1931. Washington, Treasury Dept.) HERTER.

Richard Stauer, Wien, *Nachweis von Kohlenoxyd in Luft oder anderen Gasen*. Man verwendet eine Reagenzlg. aus einer mit NH_3 , Pyridin, Aminen oder dergl. bereiteten, mit Alkalilauge versetzten Ag-Lsg. Man verwendet hierbei nicht Ag-Salze, sondern reines Ag-Oxyd bzw. -hydroxyd, so daß die Lsgg. frei sind von salzbildenden Anionen. Die benutzte Lauge soll weder reduzierend wirkende Verunreinigungen noch Carbonate enthalten. (Oe. P. **126 221** vom 17/10. 1929, ausg. 11/1. 1932.) DREWS.

Ernst Berl und Georg Lunge, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*. Hrsg. von Ernst Berl. (5 Bde.) Bd. 2. Tl. 2. Berlin: J. Springer 1932. gr. 8°. 2,2. 8., umgearb. u. verm. Aufl. (IV S. S. 879—1795.) Lw. M. 69.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Berthold Block, *Die Baustoffe für die Trommeln der Siebschleudern*. (Chem. Apparatur **17**. Nr. 18. Korrosion u. Metallschutz **5**. 33—34. Nr. 20. 37—38. Chem. Apparatur **18**. Nr. 10. Korrosion u. Metallschutz **6**. 17—18. 1931.) RAKOW.

Berthold Block, *Gummi-, Kautschuk-, Guttaperchaüberzüge für die Trommeln der Siebschleudern*. (Chem. Apparatur **18**. Nr. 18. Korrosion u. Metallschutz **6**. 37—38. 1931.) RAKOW.

Berthold Block, *Emaillie, Lack, Bakelit u. dgl. für die Trommeln der Siebschleudern*. (Chem. Apparatur **18**. Nr. 24. Korrosion u. Metallschutz **6**. 57—58. 1931.) RAKOW.

Albert B. Newman, *Anwendung von Diffusionsberechnungen auf das Trocknen fester poröser Stoffe*. Im Anschluß an die Theorie von SHERWOOD (C. 1929. I. 1385) leitet Vf. Gleichungen für die Trocknung poröser Platten, Zylinder u. Kugeln ab, mit denen aus den an einem dieser Körper von bestimmter Feuchtigkeit u. bestimmten Dimensionen gewonnenen Ergebnissen die für einen anderen Körper unter gleichen Bedingungen erhältlichen berechnet werden können. (Chem. metallurg. Engin. **38**. 710 bis 713. Dez. 1931. New York.) R. K. MÜLLER.

Waldo Hutchinson, *Isolation bei hoher Temperatur. Erklärung der Gesetze der Wärmeübertragung*. (Rock Products **34**. Nr. 23. 85—87. 7/11. 1931.) R. K. MÜLLER.

Akt.-Ges. für Hydrologie, Basel, *Vorrichtung zum proportionalen Mischen zweier Medien* nach Patent 421 844, dad. gek., daß zu der Mischvorr. eine Nebenleitung mit einem belasteten Ventil angeordnet ist. (D. R. P. **541 210** Kl. 42e vom 17/4. 1928, ausg. 5/1. 1932. Zus. zu D. R. P. **421 844**; C. 1926. I. 1246.) GEISZLER.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Harold C. Eddy**, Los Angeles, *Elektrische Behandlung von Emulsionen*. Die Emulsion wird der Einw. eines elektr. Feldes ausgesetzt, wobei die Emulsion in ihre Bestandteile zerlegt wird. Der zur Durchführung des Verf. erforderliche App. wird beschrieben. (A. P. **1 838 376** vom 19/12. 1927, ausg. 29/12. 1931.) DREWS.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Amsterdam (Erfinder: **Franz Rudolf Moser**), *Überfahren von festen oder flüssigen Stoffen, wie Asphalt, Teer, Fett, Öl, Harz Wachs, Paraffin, Kautschuk oder dergleichen in fein verteilte Form*, dad. gek., daß man

die genannten fein verteilten Stoffe in an sich bekannter Weise in Emulsion oder Suspension bringt u. danach in Ggw. einer der Emulsion zugesetzten oder in ihr erzeugten geringen Menge eines oder mehrerer fein verteilter bzw. koll. Stoffe unter sorgfältigem Rühren einer Behandlung unterzieht, welche in Abwesenheit dieser fein verteilten Stoffe eine Koagulation hervorrufen würde, deren Anwesenheit jedoch die Vereinigung der einzelnen Teilchen verhindert. Beispiel: 600 kg Petroleumasphalt werden in bekannter Weise in 400 kg W. emulgiert. Hierzu gibt man 5 kg NaOH. Diese Emulsion bringt man nun unter Umrühren in eine Lsg. von 15 kg $AlCl_3$ in 200 kg W. Die Temp. soll 20° nicht übersteigen. (N. P. 46 151 vom 31/3. 1926, ausg. 25/2. 1929.) DREWS.

E. & M. Lamort Fils, Vitry-le-François, *Selbstreinigendes Filter*. Es besteht aus einer Filterfläche in Form eines Käfigs, einer diese umschließenden Kammer u. aus beweglichen Wänden, welche zwischen der Kammer u. der Filterfläche Dichtungsglieder bilden; durch Verschiebung dieser Wände kann der Fl.-Strom so gelenkt werden, daß sowohl die Filterfläche als auch der Raum zwischen Filterfläche u. Kammer gereinigt werden kann. (Oe. P. 126 291 vom 19/2. 1930, ausg. 11/1. 1932. F. Prior. 22/2. 1929.) DREWS.

Kelley Engineering Co., Greensburg, übert. von: **Eugene E. Kelley**, Greensburg, *Filter zum Reinigen von Lösungsmitteln, Gasolin oder dergl.* Das Filter besteht aus einer Mehrzahl übereinander gelagerter Schichten. Die Grundsicht besteht aus gewässertter Hochofenschlacke, alsdann folgt eine Schicht aus gewässertter Hochofenschlacke u. Sägemehl; hieran schließt sich eine Mittelschicht aus Schlacke, Sägemehl u. Holzkohle. Die nächste Schicht besteht aus Sägemehl u. Holzkohle u. die oberste Schicht aus Sand. Die einzelnen Schichten sind an den Seiten abgeschragt. (A. P. 1 838 263 vom 21/2. 1931, ausg. 29/12. 1931.) DREWS.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., Delaware, übert. von: **Harry Kloepfer**, Frankfurt a. M., *Alkalimetalle enthaltende Formkörper*. Man verwendet Gemische von Alkalimetallen mit gegenüber diesen Metallen inerten Alkaliverbb., z. B. Gemische von Na mit NaCl bzw. mit NaH. Die Menge des Zusatzstoffes beträgt etwa 85%. Die M. dient z. B. zum Füllen von Rk.-Türmen, durch welche zu reinigende Gase geleitet werden. (A. P. 1 835 712 vom 20/11. 1928, ausg. 8/12. 1931. D. Prior. 21/11. 1927.) DREWS.

Aug. Klönne, Dortmund, *Entschwefeln von Gasen*. Das Gas wird zugleich in zwei Richtungen diagonal durch die näher beschriebene Reinigungsanlage geleitet. (E. P. 362 805 vom 19/3. 1931, ausg. 31/12. 1931. D. Prior. 26/5. 1930.) DREWS.

Paul Rosin, Dresden, *Trocknen von feuchten Stoffen mit warmen Gasen, welche das Trockengut mit sich führen*. Der in das System eingeführte Heizgasstrom erhitzt das bereits vorgetrocknete Gut durch unmittelbare Einw. auf höhere Temp.; er findet nach Abscheidung des fertig behandelten Gutes zur Trocknung der frisch aufgegebenen Beschickung in einem Vortrockner Verwendung. (Holl. P. 25 770 vom 11/4. 1929, ausg. 15/1. 1932.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Eindampfen von dampf- oder gasenbindenden Flüssigkeiten* unter Verwendung eines an das Erhitzungsgefäß angeschlossenen Abscheidungsraumes, in welchem die Trennung des Dampfes oder Gases von der Fl. u. die Zerstörung des mitgeführten oder sich neu bildenden Schaumes durch kreisende Bewegung der in den Abscheidungsraum eintretenden Fl. erfolgt, 1. dad. gek., daß auf die Fl. im Bereich ihrer kreisenden Bewegung Dampf oder Fl.-Strahlen zur Einw. gebracht werden. — 4 weitere, auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. (D. R. P. 541 226 Kl. 12a vom 18/10. 1925, ausg. 7/1. 1932.) DREWS.

Joseph Blumenfeld und **Jacques Ourisson**, Frankreich, *Durchführung von chemischen Reaktionen*. Die zur Vereinigung kommenden Moleküle werden einer „Vor“-Dissoziation unterworfen, wobei man sich gegebenenfalls noch der Einw. von Katalysatoren u. Hitze bedient. Nach diesem Verf. werden z. B. H_2SO_4 , SO_3 , NH_3 , gesätt. aliphat. u. cycl. KW-stoffe, Methanol, höhere Alkohole, Aldehyde, Ketone, organ. Säuren usw. hergestellt. Die „Vor“-Dissoziation erfolgt durch elektr. Entladungen, ultraviolette Strahlen, Temp.-Erhöhung o. dgl. So wird SO_2 durch die mittels Hg-Quarzlampen erhältlichen Strahlen in den erforderlichen Zustand versetzt. Man erhält selbst bei gewöhnlicher Temp. in Ggw. von O_2 aus SO_2 unmittelbar SO_3 . (F. P. 715 334 vom 24/5. 1930, ausg. 1/12. 1931.) DREWS.

[russ.] **Wiktor Jakowlewitsch Michajlow**, Chemische Apparatur. 2. Aufl. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (77 S.) Rbl. 0.70.

III. Elektrotechnik.

H. Warren, *Mineralische Isolierstoffe*. Teil I. *Allgemeine Besprechung der technischen Aussichten*. Von den mineral. Prodd., die als elektr. Isolatoren dienen können, sind am wichtigsten: *Glimmer, Asbest, Schiefer, Marmor, Steatit, Basalt, Bitumen u. Mineralöl*. Im vorliegenden Abschnitt werden *Glimmer u. Asbest* ausführlich besprochen. (Electrician 107. 546—48. 23/10. 1931.)
FRIEDEMANN.

J. Velíšek und A. Vašíček, *Ersatzmittel für Akkumulatorschwefelsäure*. Verschiedene Ersatz-(Zusatz)-Mittel werden besprochen; vor ihrer Verwendung wird gewarnt. (Chemická Listy 25. 375—80. 1931.)
MAUTNER.

C. Conrady, Nürnberg, *Elektroden für die Elektrolyse in wässrigem Elektrolyten*. Um eine Zerstörung der vorzugsweise aus Graphit bestehenden Elektrode an der Verbindungsstelle mit dem Stromzuführungsstück durch Lokalströme zu vermeiden, bestreicht man die Schraubverb. vor dem Zusammenfügen der Teile mit einem fl. oder plast. Stoff, der, wie z. B. Ceresinwachs, in dem Elektrolyten unl. ist, u. in den dieser nicht eindringt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit setzt man dem Wachs Graphit zu. (E. P. 362 756 vom 3/2. 1931, ausg. 31/12. 1931.)
GEISZLER.

Bamag-Meguina A.-G., Berlin, *Diaphragma für elektrolytische Zellen*. Man verwendet ein Gewebe aus Asbestfäden mit Metalleinlage. (Hierzu vgl. Schwz. P. 118 710; C. 1927. I. 3120.) (N. P. 46 614 vom 19/6. 1928, ausg. 24/6. 1929.)
DREWS.

Lawson L. Wagner, New York, *Isoliermassen*. 20—99% gepulverter Kieselgur, $\frac{1}{2}$ —50% Ca(OH)₂, gegebenenfalls Sand u. geringe Mengen von W. werden innig gemischt, in gelochten Formen unter hohem Druck gestaltet u. unter Vermeidung von Formveränderungen (in der Form) 4—70 Stdn. mit Druckdampf behandelt. Die Erzeugnisse dienen als bzw. zur Herst. von therm. oder elektr. Isolatoren. (A. P. 1 881 982 vom 6/12. 1926, ausg. 17/11. 1931.)
KÜHLING.

C. Conrady, Nürnberg, *Isolierender Überzug für elektrisch leitfähige Körper* verschiedenen Materials, besonders Widerstandsstäbe, Dynamobürsten oder Einzelteile für elektr. App., dad. gek., daß ein aus an sich bekannter Hydrocellulose bestehender Überzug in Form einer Kappe oder eines Schlauches u. dgl. hergestellt u. in feuchtem Zustand auf den leitfähigen Körper so aufgebracht wird, daß er bei nachträglicher Trocknung den leitfähigen Körper fest umschließt. — Der Überzug besitzt vor Lacküberzügen den Vorteil, daß er nicht abspringt. Außerdem wird ein Eindringen der Überzugsmasse in die Poren des zu überziehenden Leiters u. damit eine Veränderung des Widerstandswertes desselben vermieden. (D. R. P. 540 858 Kl. 21c vom 25/1. 1930, ausg. 31/21. 1931.)
GEISZLER.

W. T. Henley's Telegraph Works Co., Ltd., London (Erfinder: **Percy Rosling**, England), *Herstellung von elektrischen Kabeln*. Eine Panzerung für Eindrahtkabel, die sowohl gegen magnet., wie korrodierende Einflüsse unempfindlich ist, besteht aus einer Legierung aus 0,4—0,5% Mg, 0,5—0,6% Ferrosilicium u. 0,3% Fe, der Rest ist Al. (Aust. P. 28 882/1930 vom 8/9. 1930, ausg. 5/2. 1931. E. Prior. 3/10. 1929.)
EBEN.

Ernst Wolfgang Küttner, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Spulen für elektrische Zwecke* aus Drähten, Bändern usw. aus Al oder seinen Legierungen, auf denen unter Verwendung von Oxalsäure u. oxydierenden Agenzien bzw. anorgan. Säuren oxyd. Isolationsschichten gebildet sind, dad. gek., daß die in bekannter Weise mit Lacken oder Emailen bedeckten Drähte oder Bänder, nach Wicklung ohne verbrennliche Zwischenlagen, auf ungefähr Rotglut erhitzt werden, um so die Spule zu einem festgefügteten Körper zu brennen. — Es wird auf diese Weise erreicht, daß die Spule prakt. feuerfest ist, so daß sie bis auf Rotglut erhitzt werden kann, ohne daß der Widerstand dadurch beeinträchtigt wird. (Oe. P. 125 411 vom 17/5. 1929, ausg. 10/11. 1931. D. Prior. 22/5. 1928.)
GEISZLER.

National Carbon Co. Inc., New York, übert. von: **George W. Heise**, New York, *Galvanisches Element* mit CuO u. Zn als Elektroden in atzalkal. Elektrolyten. Um die Löslichkeit des Zn in dem Elektrolyten herabzusetzen, bringt man in diesen Bentonit (ein natürliches Silicat) ein. Zum gleichen Zweck wird im A. P. 1 835 868 der Zusatz von Zeolithen empfohlen. (A. PP. 1 835 867 u. 1 835 868 vom 15/5. 1925, ausg. 8/12. 1931.)
GEISZLER.

Hans Leopolder, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Kohlepuppen ohne Wickelstoff und Bindfaden*, dad. gek., daß die Kohlenelektroden samt der sie umgebenden

Depolarisationsmassen in eine Emulsion, bestehend aus etwa 82,5% W., 7% Fettstoffen, 7% Zucker, 0,5% Albumin, 0,5% MgO, 2% Gelatine u. 1% HgCl₂, getaucht u. dann trocken gelassen werden. — Im Oc. P. 125 414 ist der Vorschlag gemacht, den um die Kohle gepreßten Depolarisator unmittelbar, d. h. ohne ihn zu tränken u. einzupuppen, mittels Gellelektrolyten in den Zinkbecher einzubauen u. das so gebildete halbfertige Element in einer Tränklf. so lange zu baden, bis es genügend Feuchtigkeit angesaugt hat. (Oe. P. 125 403 vom 3/7. 1929, ausg. 10/11. 1931. Tschechoslowak. Prior. vom 4/7. 1928, u. Oe. P. 125 414 vom 4/7. 1930, ausg. 10/11. 1931.) GEISZLER.

C. H. F. Müller Akt.-Ges., Hamburg-Fuhlsbüttel (Erfinder: **Paul Vierkötter**, Hamburg), *Verfahren zur Erzeugung und Erhaltung des Vakuums in Enladungsgefäßen*, besonders für Hochspannungsbetrieb, durch Getterung, dad. gek., daß ein Getter von niedrigem Dampfdruck, wie Zr, auf den den Haltegliedern benachbarten Teilen des Glühdrahtes angebracht u. ganz oder teilweise durch jeweilige Überhitzung des Glühdrahtes zur Verdampfung gebracht wird. — Die h. werdenden Teile des Entladungsgefäßes sind, wenn die Verdampfung des Zr erfolgt, bereits so hoch über ihre n. Arbeitstemp. erhitzt, daß die Gase aus ihnen mit Sicherheit ausgetrieben sind. (D. R. P. 540 617 Kl. 21g vom 29/6. 1929, ausg. 28/12. 1931.) GEISZLER.

IV. Wasser; Abwasser.

H. E. Jones, *Einige Ausblicke auf Kesselwasserchemie*. Vortrag. Besprechung der Verhütung der Kesselsteinbildg. u. der Laugensprödigkeit an Hand der Literatur. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 854—58. 23/10. 1931.) MANZ.

Carl Wilson, *Chlorung bei der Wasserversorgung von Los Angeles*. Techn. Beschreibung der 12 stationären u. einiger auf W. u. Land transportabler Anlagen für die doppelte Chlorung der Wasserversorgung aus dem Owens River u. der damit erzielten günstigen Erfahrungen. In einem großen Reinwasserbecken wurde das Wachstum von Protococcus durch Zusatz von 0,5 mg/l Cl ohne Geschmacksstörung verhindert. (Water Works Sewerage 78. 313—16. Nov. 1931. Los Angeles, Calif.) MANZ.

F. H. Waring, *Aktivierter Kohle für die Beseitigung von Geschmack und Geruch aus dem Wasser*. Vortrag. Übersicht über Verwendung gekörnter u. gepulverter aktivierter Kohle in Wasserwerken. (Water Works Sewerage 78. 329—30. Nov. 1931. Ohio, Dept. of Health.) MANZ.

Ernst Nolte, *Behandlung von Zuckerfabrikabwässern mit Chlorsodalauge auf der Zuckerfabrik Teutschenthal*. Vf. bespricht die Durchführung der Chlorsodalbehandlung der im Kreislauf verwandten u. nur durch Regenwasser wenig ergänzten Fabrikabwässer, die sich nach den bisherigen Ergebnissen in jeder Beziehung bewährt hat. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 595—604. Okt. 1931.) TAEGENER.

Weston Gavett, *Gasgewinnung bei der Faulung von aktiviertem Schlamm in Rockville Centre, New York*. Bei gleichmäßiger Beschickung des beheizten Faulbeckens (mindestens 21,1⁰) u. regelmäßiger Entfernung von Faulschlamm wurde mit einer Mischung von 1 Vol.-Teil frischem u. 4,84 Vol.-Teilen aktiviertem Schlamm bei einem durch Kalkzusatz eingestellten pH-Wert von 7,0—8,0 eine Faulgasausbeute von 28,3 l je Kopf erreicht. (Sewage Works Journ. 3. 615—20. Okt. 1931. New York, N. Y.) MANZ.

Horace J. Harper, *Abwasserschlamm als Düngemittel*. Zusammenfassung der Erfahrungen über den Wert von trockenem u. nassem, frischem u. aktiviertem Schlamm als Düngemittel. (Sewage Works Journ. 3. 683—87. Okt. 1931. Stillwater, Oklahoma Agric. Exp. College.) MANZ.

Vladimír Maděra, *Einige Neuerungen in der Analyse des Wassers*. Zusammenfassender Vortrag mit ausführlichen Literaturangaben. (Chemický Obzor 6. 205—10. 1931.) MAUTNER.

A. Sulfrian, *Wahl einer internationalen Maßzahl für die Wasseruntersuchung*. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 13. 353—56. 15/12. 1931. — C. 1931. I. 332.) MANZ.

Albert Sulfrian, *Die Ablösung des Begriffes und der Maßzahl Härte in der Dampfkessel-Speisewasserpflege*. Vf. schlägt zur Ausmerzung des erweiterten Härtebegriffes für alle im Speisewasser unerwünschten Bestandteile die Sammelbezeichnung Ballaststoffe, im einzelnen Benennung mit den bei chem. eindeutigen Stoffen üblichen Namen u. das Wertmaß Millinorm vor. (Wärme 54. 954—57. 19/12. 1931. Aachen.) MANZ.

G. Fleury, *Ein neues Verfahren zur Isolierung von Bacterium Coli im Wasser*. Man mischt 1 cem W. mit 15 cem eines mit Kongorot gefärbten Nährbodens, der bei

42° fl., bei 35° fest ist. (Vorschrift im Original.) Nach 1—3 Tagen im Brutschrank bei 25—30° zeichnen sich die Kolonien von *Coli* blau, die von *Typhus* dunkelrot ab. Das Verf. gestattet auch die Best. der übrigen in W. vorkommenden Keime. Es wird genau besprochen, welche Mängel anderer Vorschriften bei dem neuen Verf. ausgeschaltet sind. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 3. 193—201. 1931. Mikrobiolog. Lab. v. Prof. MANDOUL.)

HERTER.

Friedrich Sierp, Essen-Stadtwald, **Ferdinand Fränsemeier**, Essen-Rellinghausen, und **Heinrich Paul Brinkhaus**, Essen, *Verfahren zur Erhöhung des Heizwertes von bei Kläranlagen anfallenden Faulgasen oder ähnlichen, hauptsächlich methanhaltigen Gasen*, dad. gek., daß das Faulgas mit fl. Brennstoffen carburiert wird. (D. R. P. 540015 Kl. 26c vom 7/3. 1931, ausg. 21/12. 1931.)

DERSIN.

[russ.] **Anton Felixowitsch Wojtkewitsch**, I. W. Nowopaschenny u. **S. A. Nesmejanow**, Chlorieren von Trink- u. Abwasser. Moskau-Leningrad: Staatl. Medizin. Verlag 1931. (164 S.) Rbl. 1.60.

V. Anorganische Industrie.

L. W. Blundell, *Untersuchung der wirtschaftlichen Möglichkeiten der Verwendung von Metallperoxyden zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd*. Nach einer Diskussion der Rk. zwischen BaO₂ u. H₃PO₄ beschreibt Vf. den Entwurf einer Anlage für eine Tagesproduktion von 200 Gallonen H₂O₂ nach diesem Verf. mit eingehender Kalkulation. (Trans. Institution chem. Engineers 8. 191—201. 1930.) R. K. MÜLLER.

W. S. Udinzewa und **I. A. Popowitsch**, *Erhärten des Ferrits im Auslaugungsprozeß*. Es wurde die Frage der „Knotenbildung“ bei der Auslaugung von Natriumferrit bei der Kaustifizierung der Soda untersucht. Diese Erscheinung kann durch die ausalzendes Wrkg. des NaOH bei Konz.-Erhöhung auf die in der Lsg. befindliche Soda gedeutet werden. Die aus der Lsg. ausfallende kristalline Soda zementiert dabei die einzelnen Ferritkörner zu einer festen nicht mehr auslaugbaren M. Diese Deutung konnte durch Löslichkeitsbest. der Soda in NaOH-Lsgg. (von 100 bis 400 g im Liter) bei Temp. von 80, 100 u. 105° bestätigt werden. Bei den Verss. zeigte sich ein scharfes Abfallen der Löslichkeit der Soda mit zunehmender NaOH-Konz. Die angegebene Erscheinung wurde bei der techn. Kaustifizierung der Soda untersucht. Die Möglichkeiten zur Behebung des Erhärten des Ferrits auf Grund der angegebenen Ursache werden besprochen. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 219—27. 1931. Uralsches chem. Forschunsginst. d. Wsechimprom.)

KLEVER.

N. D. Birjukow und **S. J. Solotarewskaja**, *Chromsäureanhydrid*. (Seine Gewinnung aus technischem Kaliumdichromat.) Zur Ermittlung einer einfachen Methode zur Herst. von CrO₃ aus techn. K₂Cr₂O₇ wurde der Einfluß des Vol. u. der Konz. der H₂SO₄ auf die Verteilung von CrO₃ u. KHSO₄ zwischen der festen u. fl. Phase im System K₂O-CrO₃-SO₃-H₂O untersucht. Es ergab sich, daß bei der Zers. von K₂Cr₂O₇ durch eine schwache Säure reines KHSO₄ abgeschieden wird, eine stärkere Säure scheidet zuerst ein Gemisch von CrO₃ u. K₂Cr₂O₇ mit KHSO₄ ab, bei noch stärkeren Konz. der H₂SO₄ werden CrO₃ u. KHSO₄ abgeschieden. — Bei den techn. Verss. in Pb-App. erwiesen sich zur maximalen Abscheidung von KHSO₄ bei Anwendung von 12 kg K₂Cr₂O₇, 15,5 Liter H₂SO₄ (D. 1,834) u. 20 Liter W. bei 75—80-std. langsamer Krystallisation als am günstigsten. Durch weitere Behandlung mit H₂SO₄ wird dann das CrO₃ erhalten. Für die Reinigung des CrO₃ von dem anhaftenden Sulfat ist es günstiger, an Stelle des Waschens die chem. Methode mittels BaCrO₄ zu verwenden. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 255—73. 1931.)

KLEVER.

Cecil Woods Le Plastrier, Melbourne (Erfinder: **Raymond Foss Bacon**, New York, und **Rocco Fanelli**, New York, *Verarbeiten von Eisensulfid enthaltenden Materialien*. Pyrite o. dgl. werden bei 300—450° in Drehöfen mit gasförmigem Cl behandelt. Neben einer Cl-Verb. des S bildet sich FeCl₃; beide Prodd. entweichen gasförmig u. werden zunächst durch Kondensation abgeschieden. Die fl. Cl-Verb. des S wird durch Schleudern, Filtrieren o. dgl. von dem festen FeCl₃ getrennt; erstere Verb. dient gegebenenfalls zur Behandlung weiterer Pyrite unter solchen Bedingungen,

daß freier S entweicht u. festes FeCl₃ zurückbleibt. Der S wird hierbei mit Hilfe von inerten Gasen, die gleichzeitig mit der Cl-Verb. des S eingeführt werden, verflüchtigt. Das beim Arbeiten mit der Cl-Verb. des S erhaltene FeCl₃ wird mittels Cl in FeCl₂ übergeführt. Gegebenenfalls kann das FeCl₃ mit Hilfe von W.-Dampf zers. werden. Aus der hierbei erhaltenen HCl kann Cl gewonnen werden, welches in den Kreislauf zurückkehrt. Die Zerlegung des HCl erfolgt bei Temp. von 300—400°, vorzugsweise bei 350°, mit überhitztem W.-Dampf, wobei als Katalysatoren ein oder mehrere Chloride bzw. Sulfate des Cu oder Ni verwendet werden. (Aust. P. 1000/1931 vom 3/3. 1931, ausg. 20/8. 1931.) DREWS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington (Erfinder: **Clark Warren Davis, Stanley Loughheed Handforth** und **William Earle Kirst**, New Jersey), *Herstellung von konzentrierter Salpetersäure*. Ein in einer Kolonne o. dgl. herabfließendes Gemisch von schwacher HNO₃ u. einem Entwässerungsmittel wird im Gegenstrom mit Dämpfen schwacher HNO₃ in Berührung gebracht, welche man durch Destillation der aus der Kolonne abfließenden Säure erhält. Letztere wird so erhitzt, daß die erhaltenen Dämpfe im Gegenstrom zu dem Kolonnenablauf strömen, während dieser der Dest. unterworfen wird. (E. P. 361 161 vom 22/12. 1930, ausg. 10/12. 1931. Aust. P. 29 424/1930 vom 6/10. 1930, ausg. 9/4. 1931. A. Prior. 8/10. 1929.) DREWS.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Herstellung von Phosphaten aus Metalloxyden und Metallsalzen* durch Einw. von P₂O₅ auf Metalloxyde u. Metallsalze — ausgenommen Metaphosphate u. Rohphosphate —, 1. dad. gek., daß man elementaren P mit O₂ oder O₂-haltigen Gasen verbrennt u. die Verbrennungsprod. ohne Zwischenabscheidung u. unter Ausnutzung der Verbrennungswärme auf Metalloxyde oder Salze bei Temp. von etwa 800—1300° einwirken läßt, bei denen eine Hydratisierung der entstehenden Phosphate nicht eintritt. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung unter gleichzeitiger Einw. von W.-Dampf erfolgt. — 3. gek. durch die Anwendung der P-haltigen Gase von der Herst. des P durch Red. von Phosphaten. — 4. dad. gek., daß die zur Umsetzung gelangenden Metalloxyde oder Metallsalze bereits Metallphosphat enthalten. (D. R. P. 541 178 Kl. 16 vom 3/6. 1930, ausg. 9/1. 1932.) DREWS.

Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques), Frankreich, *Herstellung von reinem kristallisiertem Kaliumhydroxyd*. Aus Lsgg. von gegebenenfalls vorher gereinigtem KOH wird durch Kühlung zunächst KOH·2 H₂O abgeschieden. Dieses wird alsdann genügend lange Zeit auf eine Temp. von 35—40° erwärmt. (F. P. 714 276 vom 7/7. 1930, ausg. 10/11. 1931.) DREWS.

Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques), Frankreich, *Herstellung von Zirkoncarbid*. Zr-Mineralien werden im elektr. Ofen mit Kohle red. Verwendet man zur Red. nicht ausreichende Mengen Kohle, so erhält man ein Gemisch von Zr-Carbid u. geschm. Zr. (F. P. 714 283 vom 8/7. 1930, ausg. 10/11. 1931.) DREWS.

Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques), Frankreich, *Gewinnung von hochprozentigem Zirkonoxyd*. Das durch alkal. Schmelzen von Si enthaltenden Zr-Mineralien erhaltene Prod. wird, vorzugsweise unter Druck im Autoklaven, vollständig hydrolysiert, so daß das Zirkonat unmittelbar in ZrO₂ übergeht. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls mehrmals wiederholt. Die Anwesenheit von Chloriden, wie NaCl oder NH₄Cl, verhindert die Abscheidung des ZrO₂ in kolloidaler Form. (F. P. 714 284 vom 8/7. 1930, ausg. 10/11. 1931.) DREWS.

Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques), Frankreich, *Reinigen von Zirkonoxyd*. Zur Beseitigung des im ZrO₂ als Verunreinigung enthaltenen Fe-Oxydes wird das ZrO₂ bei einer Temp. von ca. 400° calciniert, wodurch es in eine in HCl unl. Form übergeführt wird. Das Fe kann hingegen aus der calcinierten M. durch HCl herausgel. werden. (F. P. 714 285 vom 8/7. 1930, ausg. 10/11. 1931.) DREWS.

Stahlwerk Mark vorm. Chemische Werke Reiherstieg Wilhelmsburg A.-G., Harburg-Wilhelmsburg, und **Ernst Maren**, Hamburg, *Herstellung phosphorfreier Vanadiumlösungen*, 1. dad. gek., daß stark saure V-Lsgg. mit Ti-Salzlsgg. versetzt werden. — 2. dad. gek., daß zum Ausfällen des P aus As-haltigen, sauren V-Lsgg. eine wss. Lsg. einer Schmelze von Ti-Erzen mit S-Alkalien oder Polysulfiden Verwendung findet. — 3. dad. gek., daß der Geh. an S-Alkalien, Polysulfiden oder Schwefeleisen erhöht wird, sofern er nicht ausreicht, um alles As zu fällen. (D. R. P. 541 034 Kl. 12i vom 9/4. 1929, ausg. 7/1. 1932.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Matthew W. Butler, *Entwicklung des Emaillierens*. Kurze Darst. der Emaillierkunst vom Altertum bis heute. (Metal Clean. Finish. 3. 155—58. 1931.) SALM.

S. R. Scholes, *Glaseigenschaften in Beziehung zur Zusammensetzung*. Beschreibung der Forschungsergebnisse der letzten Jahre. (Fuels and Furnaces 9. 1401—04. Dez. 1931.) SALMANG.

F. H. Zschacke, *Über den gegenwärtigen Stand der Entfärbung des Glases*. Bericht über den Stand der Kenntnisse aus Praxis u. Forschung. (Keram. Rdsch. 39. 717—21. 29/12. 1931.) SALMANG.

L. Chalmers, *Flüssiges Silber, seine Verwendung und Herstellung*. Es besteht nicht aus Ag, sondern aus Pt u. Au u. ist deshalb teuer. Es besteht aus einer Mischung von Pt-Resinat in äth. Ölen in Mischung mit anderen Metallverb. Reines Pt wird in Königswasser gel. u. bis 37,6% Pt eingedampft, in A. gel. u. kräftig mit S-Balsam (Terpensulfid) gemischt. Temp.-Anstieg wird beobachtet, dann Bldg. des braunen Pt-Sulforesinats. Es wird filtriert u. wenn nötig, isoliert u. in den Ölen: Lavendel-, Sassafras, Rosmarinöl usw. gel. Pt-Resinat ist ein leichtes, braunes, amorphes Pulver von krümeliger Beschaffenheit mit allem Eigg. eines Resinats. Pt kann bis zu 60% vorhanden sein. Bei 450—500° zerfällt es in S, SO₂, einige nicht definierte Prodd. u. grauen Pt-Schwamm. Wenn die auf Porzellan aufgetragene Pt-Resinatlg. bei 300° eingebrannt wird, dunkelt der braune Film wie bei der Au-Bldg. unter Hinterlassung von Pt-Sulfid, das bei Steigerung der Temp. zerfällt unter Zurücklassung eines feinen Pulvers. In Ggw. von Bi u. Cr wird dieses Pulver auf der Oberfläche fixiert. Sie werden ebenfalls in Form ihrer Resinatlgg. mit 6% Metall zugesetzt. Bi scheint die Fixierung, Cr die Härtung des Nd. zu bewirken. Die Stabilität wird durch Zusatz einer geringen Menge Rh-Sulforesinat bewirkt. Es hebt den FP. der Pt-Bi-Cr-Legierung. Die fertige fl. Emulsion wird unter dem Namen „flüssiges Platin“ in den Handel gebracht. Durch Au kann der dunkle Ton des Pt-Spiegels aufgehellt werden. Durch Zugabe von mehr Au können andere Töne erhalten werden. (Brit. ind. Finishing 2. 181—82. Okt. 1931.) SALMANG.

Friedrich Gareis, *Über die mechanische Abnutzung von Porzellan-Hotelgeschirr*. Auf Grund langjähriger Erfahrungen in Hotels, durch Prüfung im Laboratorium mit Trommelverf. u. Schleif-Schlagverf. wurde ermittelt: Die Abnutzung ist vor allem durch mechan. Einflüsse bedingt, deren Wrkg. durch chem. Einflüsse allerdings verschärft wird. Ungeeignete Formen, besonders erhabene u. eckige Formen erhöhen diese Wrkg. Ausgesprochen flache Formen unterliegen in stärkstem Maße der zerstörenden mechan. Einw. Der unglasierte Fuß der Porzellanteller u. die Aufglasurfarben steigern die mechan. Einw. Die Abnutzbarkeit letzterer ist von ihrer Einbrenntemp. abhängig. Letztere muß für die untersuchten Fälle 890° betragen, die Abnutzung erhöht sich oberhalb u. unterhalb dieser Temp. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 12. 609—18. Dez. 1931. Langenthal, Schweiz, Porzellanfabrik Langenthal A. G.) SALMANG.

W. T. Lindemann, *Die Kontrolle des Beizraumes für Porzellan-Emaillieranlagen*. (Sprechsaal 65. 9. 7/1. 1932. — C. 1931. II. 2769.) SALMANG.

Maurice Barrett, *Genormte Terrakotta*. Vf. schlägt zur Hebung der Verwendung von Terrakotta an Bauten vor, sie zu normen, um sie billiger herstellen zu können. (Trans. ceramic Soc. 30. 382—84. Nov. 1931.) SALMANG.

C. M. Dodd und M. E. Holmes, *Eine Untersuchung über die Wirkung von Schamotte auf die Druckübertragung bei der Trockenpressung*. Eine Reihe bekannter Ziegel- u. Schamottetone waren wenig druckleitend, was sich besonders in großen Stücken auswirkte. Bei feinkörnigen Tönen betrug der Porositätsabfall von außen nach innen 15%. Durch Zusatz von Schamotte wird die Druckdurchlässigkeit verstärkt. Bei feinkörnigen Tönen ist diese Wrkg. stärker. Schon kleine Mengen von Schamotte wirken sich aus, die beste Wrkg. tritt aber bei 50% ein. Die Menge des benötigten Anteils an Schamotte wächst mit abnehmendem Preßdruck u. mit zunehmender Feinheit des Tons. Stark gepreßte Tone (semiflints) benötigen weniger Schamotte für gleiche Druckübertragung. Bei geeigneten Mengen von Schamotte können selbst 250 mm dicke Stücke ohne Lunker u. Schichtung gepreßt werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 899—905. Dez. 1931. Rolla, Mo., School of Mines and Metallurgy.) SALMANG.

Hans Golla, *Einige Beobachtungen aus der Praxis zur Frage der rotfleckigen Silicasteine*. Die roten Flecken der Silicasteine sind kein Merkmal geringerer Güte. Sie haben eher eine etwas bessere Umwandlung als die gelben Stellen. Der Fe-Geh. war

aber dort nicht größer als an gelben Stellen. Aufstriche von Kreide erzeugen auf Silicasteinen rote, Aufstriche von Kaolin gelbe Farbe. Zusatz von Ton zur M. bringt die roten Flecke ebenfalls zum Verschwinden. Durch Anreicherung der Preßflächen in zu feucht verpreßten Steinen entstehen dort rote Flecken. Vf. hält die roten Flecken für Ausscheidungen von Fe_2O_3 u. für Anzeichen besonderer Güte der Steine. (Tonind.-Ztg. 55. 1985—87. 19/11. 1931. Bunzlau.) SALMANG.

Elisabeth Lux und Otto Krause, *Zur Frage der Rotfleckigkeit von Silicasteinen*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. teilen mit, daß sie röntgenograph. Ca-Ferrit in den roten Flecken der Silicasteine nachgewiesen haben. (Tonind.-Ztg. 55. 1405. 17/12. 1931.) SALMANG.

G. Budewig, *Über Glasur- und Farbfehler beim Steingutglattbrand*. (Keram. Rdseh. 40. 16—17. 14/1. 1932.) SALMANG.

Edmund Richard Thews, *Über Graphitiegel*. Beschreibung u. Eigg. (Tonind.-Ztg. 56. 60—61. 14/1. 1932.) SALMANG.

Hans Jordt, *Über Bauxite und deren Anwendung für feuerfeste Erzeugnisse*. (Tonind.-Ztg. 55. 1377. 10/12. 1931.) SALMANG.

Hans Trapp, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der hochfeuerfesten Stoffe*. Es werden allgemein die Anforderungen, die an feuerfestes Material zu stellen sind, besprochen u. die zugeordneten Prüfungsmethoden dargelegt. Insbesondere werden Magnesit, Tonerde- u. Zirkonmaterial besprochen. Bzgl. der Zirkonerze werden Bewertungsmethoden beschrieben u. neuere eigene Verss. auf dem Gebiet der Zirkonsilicatspaltung mitgeteilt. (Metallbörse 21. 1977. 2009. 2041. 2073. 25/11.—2/12. 1931.) TRAPP.

Frederico W. Freise, *Bagasse als Brennstoff und feuerfeste Steine in Dampfkesseln*. Bagasse enthält 6,46% Mineralsubstanz von der Zus.: 34,66% K_2O , 1,45% Soda, 12,22% Kalk, 3,13% MgO , 1,66% Fe_2O_3 , 2,99% P_2O_5 , 3,44% SO_3 , 33,75% $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Diese ist also hoch bas. Die Asche ruft weniger eine Verschlackung als eine starke Korrosion durch die mit den Feuergasen mitgerissenen Teilchen hervor. Deshalb sind scharfe Ecken u. Vorsprünge möglichst zu vermeiden. Steine mit weniger als 45—48% Al_2O_3 halten höchstens 4 Monate aus. Ein Überzug der Steine mit ZrO_2 hilft. (Facts about Sugar 26. 492—93. Nov. 1931.) SALMANG.

Hans Hirsch, *Zur Untersuchung von feuerfesten Mörteln*. (Vgl. C. 1930. II. 115.) Durch Scherverss. wurde ermittelt, daß mit Wasserglasörtel vermauerte feuerfeste Steine eine bis um das zehnfache, bei 1000° um das doppelte höhere Bindung hatten als mit W.-Mörtel vermauerte Steine. Allerdings ist ihre Schlackenbeständigkeit u. ihre Verwendung bei hohen Temp. hierdurch gefährdet. (Tonind.-Ztg. 55. 1261—62. 12/11. 1931. Berlin, Tonindustrie-Lab.) SALMANG.

Sandford S. Cole und Don C. Lynn, *Wärmeausdehnung von Silicamörteln nach dem Brennen bei 950°, 1200° und 1500°*. Die bis 800° gemessene Wärmeausdehnung war kleiner als bei ungebrannten Mörteln. Bis 200° ist die Ausdehnung der ungebrannten u. der bei 950 u. 1200° gebrannten Mörtel ungefähr gleich. Oberhalb 200° ist die Dehnung nach Brennen bei 1200° meist geringer als nach dem Brennen bei 950°. Durch Brennen bei 1500° wird die Wärmedehnung völlig verändert. Bis 800° ist die Dehnung der bei 1500° gebrannten Mörtel größer als der bei tieferen Temp. gebrannten. Fein gemahlene Mörtel von niedrigem Kegelschmelzpunkt hatten, wahrscheinlich wegen höheren Tongeh. eine kleinere Dehnung als andere Mörtel. Mörtel von derselben Korngröße u. wechselndem Tongeh. hatten nach Brennen bei derselben Temp. ungefähr dieselbe Wärmedehnung bei 800°. Die Ausdehnung von Mörteln, welche bis zu den Verglasungstemp. der Tone erhitzt worden sind, gleicht denen von Silicasteinen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 906—12. Dez. 1931. Pittsburgh, Pa., Mellon Institute of Industrial Research.) SALMANG.

Robert W. Knauff, *Feuerfeste Mörtel und Stampfmassen*. Betriebsanweisungen zum Aufstampfen von Massen aus wenig Ton u. viel Zuschlag in feiner Form, die mit Preßlufthammer oder von Hand aufgestampft werden. Beschreibung von Massen mit SiC , Mullit u. Al_2O_3 . (Fuels and Furnaces 9. 1371—74. Dez. 1931.) SALMANG.

—, *Der Zellbeton*. Aufzählung der guten Eigg. des Zellbetons. (Bull. Assoc. anciens Elèves Inst. Supérieur Fermentations Gand 33. 10—13. Jan. 1932.) SALMANG.

G. E. Bessey, *Eine Abänderung der Glycerinmethode zur Bestimmung von freiem Kalk*. (Pit and Quarry 23. Nr. 6. 23—24. 16/12. 1931. — C. 1930. II. 2939.) SALM.

Aman Moore, *Chemische Analyse in Beziehung zu physikalischen Prüfmethoden in der Messung der Eigenschaften von Zementen*. Durch Anreicherung der Zemente

an Fe, von dem oft mehr als an Al_2O_3 zugegen ist, durch feinere Aufbereitung usw. ist die Güte in den letzten Jahren bedeutend verbessert worden. (Pit and Quarry 23. Nr. 6. 59—60. 16/12. 1931. Cement Securities Ltd.) SALMANG.

A. T. Goldbeck, *Die Kennzeichnung von Beton für Verarbeitbarkeit, Durchlässigkeit und Festigkeit.* (Vgl. C. 1931. II. 2198.) Zusammenfassende Mitteilungen über Zus. von Betonmischungen, W.-Zusatz u. Festigkeit, seine Abhängigkeit von der Art der Zuschläge, der Kornverteilung, den Tempp. bei der Erhärtung, auf die Durchlässigkeit, Gefrieren u. Festigkeit. (Pit and Quarry 22. Nr. 5. 36—42. 1931. National Crush Stone Ass.) SALMANG.

Celluloid Corp., New Jersey, V. St. A., *Schleifmittel*, bestehend aus 100 Teilen Cellulosederiv., 25—75 Teilen eines Weichmachungsmittels, wie z. B. *Campher*, p-Äthyltoluolsulfonamid, *Dibutylphthalat* u. dgl., einem die Brennbarkeit heruntersetzenden Mittel u. 100—1000 Teilen Schleifmittel (Alundum, *Carborund*, Diamantpulver, Si-Carbid, Quarz, Feldspat). Die M. wird in der Wärme unter Druck verpreßt. (E. P. 359 824 vom 16/1. 1931, ausg. 12/11. 1931. A. Prior. 16/1. 1930.) ENGEROFF.

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, *Verbundglas*. Die elast. Zwischenschicht aus einem Cellulosederiv. wird bis zu 1 Stde. in einem geschlossenen Behälter bei 70° einem Vakuum von 12 mm ausgesetzt, mit einem Plastifizierungsmittel behandelt u. im Autoklaven oder vermittels Gummwalzen verpreßt. Die Vereinigung der Glasplatten kann auch vor dem Verpressen in einem Quellungsmittel, z. B. Äthylactat u. W. oder 95%ig. A., erfolgen. (E. P. 361 254 vom 14/4. 1931, ausg. 10/12. 1931. F. Prior. 30/1. 1930.) ENGEROFF.

James Chamberlain und **Harry Periam**, London, *Verbundglas*. Die Glasplatten werden mit mehreren dünnen Schichten aus Cellulosederiv. überzogen, wobei man die obersten, die sich beim Verpressen berühren, zwecks besserer Haftfähigkeit mit *Amylacetat* befeuchtet. Es genügt, nur eine Glasplatte beiderseitig mit mehreren dünnen Filmen, z. B. aus Celluloseacetat, zu versehen. Um das Zusammenziehen der Zwischenschichten besonders an den Ecken zu verhindern, bestreicht man die Glasplatten erst mit einem Phenolformaldehydharz u. begießt sie wiederholt mit einer Lsg., die Celluloseacetat u. 5—7% Kunstharz enthält. (E. P. 316 755 vom 11/7. 1928, ausg. 29/8. 1929, u. E. P. 345 688 [Zus.-Pat.] vom 2/1. 1930, ausg. 23/4. 1931.) ENGEROFF.

Hans Bonte, Friedrichsfeld, *Verhinderung der Entstehung von Salzglasur auf Steinzeugscherben*, wobei auf die von Salzglasur freizuhaltenden Stellen Schutzbeläge aufgetragen werden, dad. gek., daß hierfür Materialien mit hohem Geh. an Al_2O_3 oder MgO verwendet werden. — Das Auftragen der Belagsmassen erfolgt mittels Aerograph oder Pinsels. (D. R. P. 540 254 Kl. 80b vom 16/6. 1929, ausg. 8/12. 1931.) KÜHLING.

Martin A. Morrissey, Roslindale, und **Almer F. Moore**, Brighton, V. St. A., *Mörtel*. Hydrat. Bindemittel, vorzugsweise Zement, werden mit dem Füllmittel u. überschüssigem W. innig gemischt u. nach erfolgter Hydratisierung, aber vor Beginn des Abbindens, in beliebiger Weise, z. B. durch Absaugen, von dem Überschuß an W. befreit. Die Enderzeugnisse sind gleichmäßiger als in üblicher Weise erhaltene abgebundene Mörtelmassen. (A. P. 1 832 875 vom 1/10. 1930, ausg. 24/11. 1931.) KÜHL.

Henri Joseph Maximin Verney, Frankreich, *Baustoffe*. Den zur Herst. von Baustoffen verwendeten Mischungen von CaO mit Schlacke, Walzenzunder, Sand, Kies o. dgl. werden etwa 3% HCl, NaHSO₄, MgCl₂, CaCl₂, Alkaliphosphat o. dgl. zugesetzt. Das Trocknen wird beschleunigt u. die mechan. Festigkeit vergrößert. Eine weitere Verbesserung der mechan. Eig. u. des Trockenvorganges wird durch Dampfbehandlung erzielt. (F. P. 714 380 vom 24/7. 1930, ausg. 13/11. 1931.) KÜHLING.

Robert Bindschelder, Frankreich, *Armierter Hohlkörper*, z. B. Röhren. Auf den Formkern wird eine Schicht eines hydraul. Stoffes, wie Beton, Asbestzement o. dgl. aufgebracht u. dieser dem Abbinden u. dem völligen Rückgang überlassen. Erst dann werden längsgerichtete, gewickelte o. dgl. Armaturen aufgebracht u. mit einer weiteren Schicht eines hydraul. Stoffes befestigt. Lockerwerden der Armatur wird vermieden. (F. P. 714 346 vom 18/7. 1930, ausg. 12/11. 1931.) KÜHLING.

Philip Carey Mfg. Co., Ohio, Übert. von: **Albert C. Fischer**, Chicago, *Baumaterial*. Man verwendet *Baumwollsamenschalen* als solche oder nach Vorbehandlung mit h. W. oder Dampf bzw. h. W., das 1 oder 2% NaOH enthält, zusammen mit *Bitumen*, evtl. unter weiterem Zusatz anderer Fasern wie Hanf, Jute usw. u. bzw. oder *Kautschuk* in Form von Kautschukmilch, Regenerat oder Lsg. Man erhält ein elast. Dichtungs-

u. Verb.-Mittel für Straußendecken, Schienen, Ziegel, Blöcke u. dgl. (A. P. 1 814 139 vom 22/12. 1927, ausg. 14/7. 1931.) PANKOW.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: Ira Elmer Sproat, Covinton, Ohio, Herstellung von gefärbten Produkten für Bedachungen, architektonische Verzierungen o. dgl. Geeignetes Gestein wird zerkleinert u. mit einer dünnen Schicht eines Cellulosederiv. überzogen, welches wetterbeständige Farbstoffe enthält. (A. P. 1 830 489 vom 18/4. 1929, ausg. 3/11. 1931.) DREWS.

Karl Dorsch, Erhärtung und Korrosion der Zemente. Neue physik.-chem. Untersuchungen über d. Abbinde-, Erhärtungs- und Korrosionsproblem. Berlin: J. Springer 1932. (120 S.) gr. 8°. M. 13.50.

[russ.] Iwan Fedorowitsch Ponomarew, Feuerfeste Materialien. Tomsk: Isdatkom Wtusow 1931. (182 S.) Rbl. 3.—.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Engels, Die Notwendigkeit der Kunstdüngeranwendung unter den derzeitigen Verhältnissen und unter besonderer Berücksichtigung der neueren Anschauungen auf diesem Gebiete. Zusammenfassende Darst. über die qualitätsverbessernde Wrkg. einer künstlichen Voldüngung u. Hinweis auf die Erhöhung der Rentabilität des Ackerbaues durch künstliche Düngung besonders auf leichten Böden unter Verwendung zahlreicher Originalarbeiten. — Gefahr der Überproduktion durch die Anwendung von Handelsdünger. — Die biolog.-dynam. Düngungsweise. (Kunstdünger u. Leim 28. 421—27. 480—84. 15/11. 1931.) W. SCHULTZE.

G. Tommasi und S. Dojmi di Delupis, Düngungsversuche mit Phosphoriten. (Staz. Chim.-Agr. speriment. Roma Pubbl. Nr. 271. 39 Seiten. 1930. — C. 1931. I. 2104.) GRIMME.

S. D. Conner, Die Wirksamkeit von Phosphatdüngemitteln. Zusammenfassende Darst. über die Wrkg. von Super- u. Rohphosphaten in Abhängigkeit von Bodenart, Pflanzensorte u. Art der angewandten N- u. K₂O-Dünger. (Amer. Fertilizer 75. Nr. 13. 13—15. 19/12. 1931. Purdue, Univ., Ind.) W. SCHULTZE.

A. A. Ramsay und E. L. Griffiths, Der Kalk- und Phosphorsäuregehalt der Luzerne unter dem Einfluß der Düngung mit Superphosphat. Die Verss. ergaben nur geringen Einfluß der Düngung auf den CaO- u. P₂O₅-Geh. der Luzerne. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (Agricult. Gazette New South Wales 42. 855—63. 1/11. 1931.) GROSZFELD.

—, Der Mineralgehalt von Weidegräsern. Düngungsverss. mit Superphosphat, Thomasschlacke u. Rohphosphat zu austral. Weideflächen bewirkten erhebliche Wachstumsförderung u. Zunahme an ll. Aschenbestandteilen. (Commonwealth Australia. Council Scient. Ind. Res. Nr. 17. 15 Seiten. 1930. Melbourne, Waite Agricult. Res. Inst.) W. SCHULTZE.

—, Der Einfluß, den die Häufigkeit des Mähens auf die Produktionskraft, botanische und chemische Zusammensetzung und den Nährwert von natürlichen Weideflächen in Südaustralien ausübt. Best. von K₂O, P₂O₅, CaO, SiO₂, Na₂O, Trockensubstanz u. Protein in 2, 4, 7 u. 10-wöchentlichen Grasschnitten; ebenso deren botan. Zus. (Commonwealth Australia. Council Scient. Ind. Res. Nr. 18. 24 Seiten. 1931. Melbourne, Waite Agricult. Res. Inst.) W. SCHULTZE.

Martin Leibbrandt, Der Einfluß des Kalis in nach Menge und Art der gestaffelten Kaligaben auf den Wachstumsrhythmus verschiedener Runkelrübensorten, den Ausbau ihres Gefäßbündelsystems und die Ausbildung wertgebender Bestandteile in den Rüben. Günstige Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit, Formgestaltung, Trockensubstanz- u. Zuckerbdg., sowie Erhöhung der Lagerfestigkeit durch reichliche Kalidüngung. (Landwirtschl. Jahrbch. 74. 587—632. 1931. Breslau, Univ.) W. SCHULTZE.

Sándor Arany, Einige Versuchsergebnisse über das Verhalten des Magnesiums im Boden. Verss. mit 5 Bodenproben, die mit verd. CaCl₂- u. MgCl₂-Lsgg. behandelt wurden. Alkal., CaCO₃ führende, sowie saure, an organ. Substanz reiche Mineralböden absorbieren von den Lsgg. kein Ca, aber um so mehr das Mg, während der Ca-Geh. des Bodens sich verringert. Kalkarme Alkaliböden binden sowohl Ca, als auch Mg, jedoch letzteres in größeren Mengen. Es kann angenommen werden, daß Ca u. K die Stabilisierung, hingegen Mg u. Na die Mobilisierung des Bodensystems anstreben, jedoch ist die Wrkg. des Mg geringer als die des Na. (Mezőgazdasági-Kutatások 4. 439—48. Dez. 1931. Debrecen, Ungarn, Landwirtsch. Versuchsstat.) SAILER.

B. Dirks, *Der Bodenstickstoff*. Zusammenfassende Darst. über das C:N-Verhältnis in Hoch- u. Niedermoorböden. An den Ergebnissen des „Ewigen Roggenbaus Halle“ wird der Zusammenhang zwischen N-Verlust u. H-Ionenkonz. untersucht. (Landwirtschl. Jahrbch. 74. 535—51. 1931. Halle, Univ.) W. SCHULTZE.

A. I. Achromeiko, *Beitrag zum Studium der Bodenernüdung*. An Topf- u. Feldverss. wird nachgewiesen, daß die bei der zweiten Aussaat von Hafer u. Weizen trotz mineral. Volldüngung auftretende Bodenernüdung auf eine vorübergehende biolog. Absorption der Nährstoffe, insbesondere des Stickstoffes, zurückzuführen ist. Wurde bei der zweiten Aussaat statt der einfachen die 2—3-fache Düngergabe (Hollriegelmischung) gegeben, so konnten annähernd die gleichen Ernteresultate erzielt werden. Der W.-Ausgang des Bodens enthielt nach der zweiten Ernte trotz erhöhter N-Gabe keine l. N-Verbb., wohl aber nach einigen Monaten infolge Zers. von Mikroorganismen. (Landwirtschl. Jahrbch. 74. 713—27. 1931. Moskau, Inst. f. Düngungswesen.) W. SCHULTZE.

Sante Mattson, *Gesetze über das Verhalten der Bodenkolloide*. VI. *Amphoterer Verhalten*. (V. vgl. C. 1931. II. 617.) Bodenkolloide mit niedrigerem SiO₂-Sesquioxidverhältnis zeigen ausgesprochenen amphoterer Charakter. Vf. unterscheidet den isoelekt. Punkt von dem Punkt der Austauschneutralität. Letzterer ist erreicht, wenn ein Gleichgewicht zwischen Kationen- u. Anionenabsorption eintritt, so daß weder Austauschkalilität, noch Austauschazidität besteht. Die Abhängigkeit des höchsten p_H-Wertes, den ein Bodenkolloid bei völliger Elektrodialyse erreichen kann, von dem isoelekt. Punkt u. der Austauschneutralität wird besprochen. Der isoelekt. Punkt ist veränderlich mit der Art der adsorbierten Ionen. (Soil Science 32. 343—65. Nov. 1931. New Jersey Agricult. Exper. Station.) W. SCHULTZE.

J. Greger, *Über Bodenbelagpapiere*. Zusammenfassende Darst. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 11. Nr. 49. 1—2. 5/12. 1931.) W. SCHULTZE.

Karl Dopf, *Welche Pappe eignet sich am besten als Bodenbelag für Landwirtschaft?* Gute Erfahrungen bei Verwendung von „Wendler-Asphaltpappe mit Drahteinlage“ (Čechoslovak. Papier-Ztg. 11. Nr. 52. 1—2. 26/12. 1931.) W. SCHULTZE.

F. S. Pratt, A. F. Swain und D. N. Eldred, *Untersuchung über Räucherungsprobleme: „Schutzbetäubung“, ihre Anwendung und Einschränkungen*. Bericht über rationale HCN-Begasung bei Citrusplantagen. Die App., ihre Anwendung, die Gefahren u. Schutzmaßnahmen werden beschrieben. (Journ. econ. Entomology 24. 1041—63. Okt. 1931. El Monte [Calif.]) GRIMME.

L. Schwarz und W. Deckert, *Zur hygienischen Beurteilung von T-Gas (Äthylenoxyd) als Schädlingsbekämpfungsmittel*. II. Mitt. *Praktische Durchgasungsversuche auf Schiffen*. (I. vgl. C. 1930. II. 1119.) Es wird empfohlen, bei Schiffsdurchgasungen mit Äthylenoxyd zwischen einer vorläufigen u. endgültigen Freigabe der Räume zu unterscheiden. Die vorläufige Freigabe kann erfolgen, wenn die in der Luft vorhandene Äthylenoxydkonz. nicht höher ist als 0,1 g/cbm, die endgültige erst nach fast restloser Entfernung der adsorbierten Äthylenoxydmengen. (Ztschr. Desinfektion 23. 405—16. Okt. 1931. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) FRANK.

Clyde C. Hamilton, *Prüfungen über die Bekämpfung gewisser für Zierrpflanzen schädlicher Insekten*. Bekämpfung der Fichtenmotte durch Penetrol, lösliches Pineol u. „Blattschwarz“, des Wächolderwurms u. Fichtennadelbohrers durch Pyrethrol oder Pineol, des Weinwicklers durch CS₂-Emulsion. (Journ. econ. Entomology 24. 162—69. 1931.) GRIMME.

Arthur Metzger, *Die direkte Wasserbestimmung mit dem Apparat von Dr. J. Pritzer und R. Jungkunz bei Verwendung von Tetrachloräthan als Übertreibmittel im Vergleich zur Trockenschrankmethode*. W.-Bestst. im Trockenschrank bei 103—105° u. durch Dest. an zahlreichen Böden, Düngemitteln, Futtermitteln, Pflanzenschutzmitteln, Streumaterial, Bienenhonig u. Zuckermelasse. Die von LEPPER (C. 1930. I. 3497) gefundene Zers. des Zuckers bei der Dest. kann vermieden werden, wenn die Dest. von zuckerhaltigen Substanzen nicht länger als 15 Min. dauert. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 45. 625—32. 1931. Eidg. agrikulturchem. Anst. Liebefeld-Bern.) W. SCHULTZE.

W. Krüger, G. Wimmer und H. Lüdecke, *Können Kali- und Stickstoffmangel durch chemische Reaktionen in Teilen von lebenden Pflanzen festgestellt werden?* (Vgl. C. 1932. I. 277.) Weitere Verss. zur Best. des Kalimangels an Mais- u. Haferpflanzen lieferten niemals einheitliche Ergebnisse, so daß die Methode verworfen wird. (Ernährung d. Pflanze 27. 450—52. 1/11. 1931. Bernburg, Versuchsstation.) W. SCHULTZE.

H. Neubauer, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von R. Dietz über die Abkürzung des Keimpflanzenversuchs durch künstliche Beleuchtung*. Vf. glaubt nicht, daß sich die von DIETZ (vgl. C. 1932. I. 122) angeregte Änderung des Verfahrens einbürgern wird. Er schlägt eine Weiterführung der bisherigen Verss. mit „kaltem“ elektr. Glimmlicht vor. (Ernährung d. Pflanze 27. 449. 1/11. 1931. Dresden.) W. SCHULTZE.

W. M. Kletschkowski und P. A. Shelesnow, *Über Verschiebungen der Wirkungsfaktoren von Stickstoff und Phosphorsäure*. (Vgl. C. 1931. I. 840. 1930. II. 2177.) Vegetationsverss. mit Hafer in Sandkulturen nach MITSCHERLICH. Differenzdüngung mit N (0—3,12 g) u. P₂O₅ (0—1,00 g je Gefäß). Die P₂O₅-Ertragskurven werden nach $y = A(1 - 10^{-c \cdot P})$, die N-Ertragskurven nach den Formeln der ersten u. zweiten Annäherung $y_1 = A(1 - 10^{-c \cdot N})$, $y_2 = A(1 - 10^{-c \cdot N}) \cdot 10^{-k \cdot N^2}$ berechnet. c erwies sich für N u. P₂O₅ als nicht konstant u. schwankte für P₂O₅ je nach der N-Gabe von 2,34 bis 18,2 u. für N je nach der P₂O₅-Gabe von 0,430 bis 4,283 für die erste Annäherung u. von 0,284 bis 4,312 für die zweite Annäherung. Die Veränderung von c folgt der Regel von RIPPEL: je weniger günstig für die Erreichung des Höchstertages (A) die Nebenbedingungen sind, desto größer der Wirkungsfaktor (c). Die experimentell gefundenen Werte für den Wirkungsfaktor von N als Funktion der P₂O₅-Gabe [$c_n(P)$] u. den Wirkungsfaktor von P₂O₅ als Funktion der N-Gabe [$c_p(N)$] stimmen mit folgender „Kompensationsformel“ gut überein.

$$c_n(P) = -\frac{1}{N_1} \lg \left(1 - (1 - 10^{-c \cdot N_1}) \frac{1 - 10^{-c_p(N_1) \cdot P}}{1 - 10^{-c \cdot P}} \right);$$

$$c_p(N) = -\frac{1}{P_1} \lg \left(1 - (1 - 10^{-c \cdot P_1}) \frac{1 - 10^{-c_n(P_1) \cdot N}}{1 - 10^{-c \cdot N}} \right).$$

Hierin bedeuten N_1 u. P_1 geringe Gaben von N u. P, $c_n(P_1)$ u. $c_p(N_1)$ die diesen Gaben entsprechenden, experimentell gefundenen Werte. (Landwirtschl. Jahrbch. 74. 353 bis 404. 1931. Moskau, Wissensch. Forschungsinstit. f. Düngewesen.) W. SCHULTZE.

C. C. Howes und C. B. Jacobs, *Soll das analytische Verfahren zur Bestimmung des verfügbaren Phosphorsäuregehaltes in Düngemitteln geändert werden?* Die Citratmethode gibt nur mit dem gewöhnlichen Superphosphat einwandfreie Resultate. Das Ammoniumsuperphosphat gibt verschiedene Werte, deren Größe abhängig ist von der Menge der Einwaage (so geben 2 g 4,67% unl. P₂O₅, 1 g nur 2,30%), vom pH-Wert der mit Ammoniumcitrat versetzten Lsg., von der Menge des Ammoniumcitrats u. von der Einwirkungsdauer. Nach Heranziehung von Vegetationsverss. muß eine neue Methode zur Best. ausgearbeitet werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 70—72. 1931. Baltimore, Md., Davison Chemical Co.) L. WOLF.

K. D. Jacob und W. H. Ross, *Über die chemische Natur und über die Löslichkeit der mit Ammoniak behandelten Superphosphate und anderer Phosphate*. (Vgl. C. 1931. II. 1743.) Unters. der Prodd., die bei der Einw. von NH₃ auf Superphosphat entstehen. Mit 2% Ammoniak entsteht aus wasserl. Monocalciumphosphat das citratl. Dicalciumphosphat u. wasserl. Monoammoniumphosphat. Mit viel NH₄OH entsteht Ca₃(PO₄)₂. Um die Analyse in Einklang mit den Vegetationsergebnissen zu bringen, schlägt Vf. vor, zur Analyse statt 2 g nur 1 g u. statt 1/2 Stde. 1 Stde. zu digerieren. Bezüglich der Citratlöslichkeit der verschiedenen Phosphate u. von Knochenmehl, Knochenasche, bas. Schlacke u. von Rohphosphaten sei auf das Original verwiesen. (Journ. amer. Soc. Agronomy 23. 771—87. Okt. 1931.) L. WOLF.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Walther Baunacke**, Dresden), *Verfahren zur Rübennematodenbekämpfung*, dad. gek., daß man als wirksamen Stoff die Übermangansäure in Form ihrer Salze verwendet. Man kann sie mit unwirksamen Stoffen, z. B. Bolus, Sand, Erde, aber auch mit Düngemitteln oder Pflanzenschutzmitteln gemischt bzw. darin aufgesaugt, verwenden. (D. R. P. 531 561 Kl. 451 vom 10/7. 1928, ausg. 12/8. 1931.) GRÄGER.

Rudolf Gebisch, Wien, *Verfahren zur Vernichtung von Ungeziefer durch Begasung*, dad. gek., daß als Vergasungsmittel ein Gemenge von CCl₄ u. Chlorpikrin in verschiedenen Verhältnissen, etwa 3:1 oder 1:3 durch Verdunstung, Verdampfung oder Zerstäubung zur Verwendung kommt. (Oe. P. 124 486 vom 20/6. 1930, ausg. 10/9. 1931.) GRÄGER.

Chemische Fabrik Dr. Hugo Stoltzenberg, Hamburg, *Verfahren zur Blausäurebegasung in geschlossenen Räumen unter Verwendung von Streifen, Stücken o. dgl. von aufsaugendem Stoff*, 1. dad. gek., daß man die mit l. Blausäureverbb. imprägnierten,

teilbaren, z. B. aus Papier, Stoff usw. bestehenden Streifen, Stücke o. dgl. in der Luft des zu begasenden Raumes ausbreitet, um durch die Einw. von Kohlensäure u. Wasserdampf Blausäuremengen freizusetzen. — 2. dad. gek., daß man die Streifen oder Stücke mit blausauren Salzen bedruckt u. diese durch Striche oder Durchlochung unterteilt. — 3. dad. gek., daß diese Streifen oder Stücke einseitig mit einem gasundurchlässigen Stoff bestrichen oder überzogen sind, z. B. Gummilsg., Nitrocellulose, undurchlässiges Papier, Ölpapier usw. — 4. dad. gek., daß diese Streifen oder Stücke in Tüten- oder Zeltform gebracht werden, um auf diese Weise einzelne Pflanzen, Sträucher oder Bäume in einfacher u. billiger Weise zu begasen. (D. R. P. 539 255 Kl. 451 vom 15/11. 1928, ausg. 26/11. 1931.)

SARRE.

Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H., Frankfurt a. M. übert. von: **Johann Lingler**, Offenbach a. M., *Verfahren zur Vergasung mit Calciumcyanid*. Ein Erdalkali- oder Magnesiumcyanid, welches in leicht zerreibbarer, fester Form, z. B. als ungeteilte Tabletten oder Würfel mit bestimmtem Geh., vorliegt, wird durch eine geeignete Vorr. fein vermahlen, u. sofort, möglichst durch dieselbe Vorr., in den zu vergasenden Raum verstäubt. Durch die unmittelbare Aufeinanderfolge dieser beiden Maßnahmen werden HCN-Verluste vermieden. (A. P. 1 820 394 vom 9/3. 1929, ausg. 25/8. 1931. D. Prior. 12/3. 1928.)

GRÄGER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Peters**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Vergasung mit Blausäureabgabe aus Blausäureverbindungen*, wie $\text{Ca}(\text{CN})_2$, dad. gek., daß man diesen wasserentziehende Mittel, wie CaCl_2 , in der gewünschten Verlangsamung der Blausäureabgabe entsprechenden Mengen beimengt. Zusätze von 10—20% haben sich bereits als wirksam erwiesen. Die Stoffgemische werden zweckmäßig in Formkörper übergeführt, welche an der Verwendungsstelle leicht wieder zum Zerfall gebracht werden können. (D. R. P. 530 441 Kl. 451 vom 2/11. 1929, ausg. 29/7. 1931.)

GRÄGER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Rasch**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels*, 1. dad. gek., daß feste *Kohlensäure* mit zur Schädlingsbekämpfung geeigneten, niedrigsiedenden oder gasförmigen Stoffen, wie *Blausäure*, *Chlorcyan*, *Athylenoxyd* u. dgl., oder Mischungen solcher u. gegebenenfalls noch Reiz- oder Warnstoffen gemischt wird. — 2. dad. gek., daß man die niedrigsiedenden Stoffe durch Abkühlung in feste Form überführt u. sie sodann mit fester *Kohlensäure* vermischt. — 3. dad. gek., daß man die Überführung in die feste Form nach Mischung von fl. *Kohlensäure* mit dem niedrigsiedenden Schädlingsbekämpfungsmittel vornimmt. — 4. dad. gek., daß man die feste Mischung zu Tafeln, Würfeln o. dgl. formt. (D. R. P. 539 604 Kl. 451 vom 15/11. 1929, ausg. 28/11. 1931.)

SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx** und **Karl Brodersen**, Dessau), *Bekämpfungsmittel für wasserbewohnende Insekten* u. deren Larven. Das Mittel besteht aus Mineralölen u. ist gek. durch den Zusatz von Fetten, Fettsäuren, natürlichen oder künstlichen *Harzen* oder *Pechen*. — Z. B. löst man in 20 Teilen eines im wesentlichen aus Xylole bestehenden Steinkohlenteerdestillats 2 Teile *Kolophonium* u. 1 Teil o-Dichlorbenzol. Durch die beanspruchten Zusätze wird die Ausbreitungsfähigkeit der Mineralöle wesentlich erhöht. (D. R. P. 498 846 Kl. 451 vom 16/4. 1926, ausg. 14/11. 1931.)

SARRE.

Physiologisch-Chemisches Laboratorium Hugo Rosenberg, Freiburg i. B., *Verfahren zur Herstellung eines stark giftigen Mäuse- und Rattenvertilgungsmittels* mittels Preßsafts der Meerzwiebel, dad. gek., daß Cerealienkeime mit dem Preßsaft am besten in gelinder Wärme extrahiert werden u. der Extrakt bei niedriger Temp. zur Trockne gebracht wird, worauf der Trockenextrakt mit geeigneten Ködern vermengt wird. — Z. B. werden 14 kg Preßsaft aus 20 kg frischen Meerzwiebeln im Gemisch mit 10 kg *Malz* 3—4 Stdn. bei etwa 50° digeriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet, gepulvert u. mit einem Köder, z. B. Brotmehl, vermischt. (D. R. P. 539 905 Kl. 451 vom 2/5. 1931, ausg. 3/12. 1931.)

SARRE.

[russ.] Anatoli Alexandrowitsch Krassjnk, Böden und ihre Untersuchung in der Natur. 3. Aufl. Moskau-Leningrad: Staatl. Landw. u. Kolchos-Literatur-Verlag 1931. (196 S.) Rbl. 3.50.
Jacob G. Lipman, Soil Science. London: Bailliere 1932. (74 S.) 8°. 6s. net.
J. J. Skinner, Fertilizers for cotton soils. Washington: Gov't Pr. Off.; Sup't of Doc. 1931. (9 S.) 8°.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

G. L. Oldright und Virgil Miller, *Schmelzen im Bleihochofen. Behandlung reicher Konzentrate.* (Vgl. C. 1930. I. 3349.) Betriebsmaßnahmen zur Behebung der Schwierigkeiten, die durch Verarbeitung von weichen Flotationskonzentraten entstehen. Für den Schachtofen empfiehlt sich eine Herabsetzung des Koksatzes u. Verminderung der Beschickungssäule. Daraus ergibt sich ein um 20–30% erhöhter Durchsatz u. ein vermehrter Metallverlust in der Schlacke von ungefähr 1 Tonne/Tag. (Metal Ind. [London] 38. 523–34. 1931.) NIKLAS.

Keizō Iwasé, Masaji Fukusima, Yuji Saitō und Shinroku Mitsukuri, *Untersuchungen über magnetische Sande. I. Faktoren, welche die Reduktionsgeschwindigkeit von Titan-Eisen-haltigen Sanden beeinflussen.* Die Red. von drei Arten magnet. Sande (mit 39, 60 u. 69% Fe u. 42, 10 u. 2% Ti) durch CO, CO + CO₂ oder C wird bei 800 bis 1050° untersucht. Die untersuchten Sande sind viel weniger leicht zu reduzieren als Hämatit u. Magnetit, aber etwas leichter als Schlacke (plate slag mit 73% Fe); je mehr Ilmenit die Sande enthalten, um so weniger leicht reduzierbar sind sie. Der Einfluß der Korngröße des Sandes u. der Kohle, der Stärke u. Menge der Reduktionsmittel u. der Höhe der Temp. wird untersucht. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 20. 489–521. Okt. 1931.) LORENZ.

Keizō Iwasé, Masaji Fukusima und Shinroku Mitsukuri, *Untersuchungen über magnetische Sande. II. Einfluß von Kieselsäure auf die Reduktion der magnetischen Sande.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nichtsinternde kieselreiche Stoffe (gefällte SiO₂ oder Scesand) beeinflussen die Red. der magnet. Sande nur wenig. Die leichteren Anteile des magnet. Sandes, die neben Hämatit oder Limonit SiO₂ enthalten, setzen die Reduktionsgeschwindigkeit stark herab, hauptsächlich durch Sintern bei Temp. über 1000°. Trotzdem ist es auch bei Ggw. dieser Anteile möglich, die Red. bei Temp. unter 1150° vollständig durchzuführen, wenn genügend Red.-Mittel zugegen ist, wenn auch in längerer Zeit. Die Entfernung der Gangart ist also nicht unbedingt notwendig. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 20. 522–35. Okt. 1931.) LORENZ.

Keizō Iwasé, Masaji Fukusima, Masami Kobayasi und Shinroku Mitsukuri, *Untersuchungen über magnetische Sande. III. Über das Rösten der magnetischen Sande und darauffolgende Reduktion.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die drei in der I. Arbeit untersuchten Sande werden nun oxydierend bei Temp. zwischen 700 bis 1000° geröstet. Je höher der Gehalt an Ilmenit ist, um so leichter läßt sich die Oxyd. durchführen; der Einfluß der Korngröße ist größer als bei der Red. Ein der Red. vorhergehendes Rösten ist dann vorteilhaft, wenn die Red. nur schwer durchzuführen ist, also bei ilmenitreichen Sanden. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 20. 536–59. Okt. 1931.) LORENZ.

W. West, *Gußeisen mit niedrigem Gesamt-C-Gehalt und seine Verwendung durch den Gießerei-Mann.* Nach einer allgemeinen Besprechung des Vorganges der Graphitbildung aus der Schmelze, ferner der Beziehungen zwischen einem niedrigen C-Geh. des Gußeisens u. dem Geh. an gebundenem C sowie dem Si-Geh. des Materials, wird auf den Einfluß des niedrigen C-Geh. auf das Schwinden eingegangen. Es wird über Verss. mit Gußeisen aus dem Kupolofen berichtet, wobei der Einfluß des Gesamt-C-Geh. bei konstantem Si-Geh. einerseits, u. der Einfluß verschiedener Si-Gehh. bei konstantem C-Geh. andererseits untersucht werden; die Verss. werden durch Unters. an Tiegelgußmaterial u. an überhitztem Gußeisen ergänzt. Es zeigt sich, daß, je gröber die Graphitbildung, bzw. je höher der Gesamt-C-Geh., besonders bei entsprechendem Si- u. P-Geh., um so geringer das Schwinden, u. umgekehrt, daß der Vorteil eines niedrigen C-Geh. hinsichtlich besserer mechan. Eigg. mit einem stärkeren Schwinden verbunden ist. (Foundry Trade Journ. 45. 272–75. 29/10. 1931.) EDENS.

J. E. Hurst, *Austenitisches Gußeisen.* Es wird über Verss. an austenit. Gußeisensorten mit Cr-Gehh. bis etwa 7% neben 15% Ni berichtet, bei denen der Einfluß des Cr-Geh. auf die Zerreißfestigkeit u. elast. Eigg., ferner die Brinellhärte, Dauerstandfestigkeit u. das Gefüge untersucht wird, wobei auch der Einfluß verschiedener Wärmebehandlung berücksichtigt wird. Mit zunehmendem Cr-Geh. nehmen die Härte, Festigkeit u. der Elastizitätsmodul zu, ferner nimmt die Dauerstandfestigkeit zu, während die zugehörige Dehnung abnimmt. Bei Gehh. bis zu 4,21% Cr sind die mechan. Eigg. günstig, bei 7% Cr wird das Gußeisen unbearbeitbar. Bzgl. des Einflusses der Wärmebehandlung zeigt sich, daß das Glühen u. insbesondere das Abschrecken die Festigkeitseigg. u. besonders bei den höheren Cr-Gehh. die Zähigkeit des Materials

erheblich verbessert. (Foundry Trade Journ. 45. 237—39. 15/10. 1931. Sheepbridge Stokes Centrifugal Castings Co., Ltd.)

EDENS.

G. Calbani, *Die permanente Volumzunahme des grauen Gußeisens durch Wärmewirkung*. Das Maß der Vol.-Zunahme von grauen Gußeisenstücken hängt von dem Verhältnis Oberfläche: Vol. ab; je größer dieses ist, desto stärker tritt die Zunahme des Stückes in Erscheinung. Die Ergebnisse werden mit makro- u. mikrograph. Unters. belegt. (Metallurgia Italiana 23. 1135—45. Dez. 1931. Sesto San Giovanni [Mailand].)

R. K. MÜLLER.

J. Shaw, *Die Festigkeit von Gußeisen in Beziehung zur Wandstärke*. Krit. Einwände zu den Vers.-Ergebnissen von HELLER (C. 1931. I. 3161). (Foundry Trade Journ. 45. 264. 29/10. 1931. Southsea.)

EDENS.

L. Delgrosso, *Bemerkungen über das Schmelzen von Gußeisenstäben für Walzwerke im elektrischen Ofen*. Vf. empfiehlt die Anwendung elektr. Strahlungsöfen, die eine größere Charge aufnehmen können, für die Herst. von Gußeisenstäben. (Metallurgia Italiana 23. 1127—34. Dez. 1931. Sesto S. G.)

R. K. MÜLLER.

Trygve Holm, *Über amerikanische Stahlkontrolle*. Überblick über die amerikan. Methoden (vgl. HERTY, C. 1927. II. 970. 1931. I. 3162) zur Unters. der Charge (FeO-Best. im geschmolzenen Stahl durch Red. mit Al, Kontrolle der Schlackeviscosität) u. des fertigen Stahls (Best. des Schlackegeh., Tiefätzungsprobe mit HCl, magnet. u. elektr. Unters.-Verff.). (Jernkontorets Annaler 115. 626—42. 1931.)

R. K. MÜLLER.

Feiser, *Moderne Gewinnung von Nichteisenmetallen*. Übersicht über die moderne Verhüttung von Nichteisenmetallen u. Verarbeitung von Altmaterial. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 29. 530—31. 30. 16—17. 1932.)

NIKLAS.

W. L. Govier, *Erfahrungen mit Elektroöfen beim Schmelzen von Kupfer und seinen Legierungen*. Nachteile des Lichtbogenofens. Besprechung der einzelnen Widerstandsöfen — Helberger- u. Baylyofen. Anwendung des Niederfrequenzofens zum Schmelzen von Messing u. Cu-Ni-Legierungen u. des Hochfrequenzofens von NORTHRUP. Angriff des Ofenfutters durch die Schmelzen. (Metal Ind. [London] 39. 535—37. 564—66. 4/12. 1931.)

NIKLAS.

Maurice Cook und **Eustace C. Larke**, *Physikalische Prüfung von Kupfer und kupferreichen Legierungen in Form dünner Streifen*. Es werden Zugfestigkeits-, Härte- u. Kerbschlagprüfungen mit verschiedenen Typen von Prüfmaschinen ausgeführt an Cu, 95:5 Cu-Zn, 70:30 u. 64:36 Messing u. 80:20 Cu-Ni, die in Streifen von 0,06, 0,04, 0,02 u. 0,01 Zoll Stärke angewendet werden. Die Metalle werden in 4 verschiedenen Temperungszuständen, von weichgeglüht bis hartgewalzt, untersucht. Für Zugfestigkeit u. Dehnung werden an allen Materialien übereinstimmende Werte herab bis einschließlich 0,02 Zoll Stärke erhalten. Die Kerbschlagprüfungen geben, an verschiedenen Maschinen ausgeführt, verschiedene Werte. (Journ. Inst. Metals 46. 245—61. 1931. Birmingham.)

HÜNIGER.

Clement Blazey, *Brüchigkeit in Kupfer*. Aus früheren Arbeiten des Vf. (C. 1927. I. 2941. 1929. I. 3136) ist bekannt, daß As in Cu Brüchigkeit verursacht. Die gleiche Wrkg. wie As übt Bi in As-freiem Cu aus, sofern bestimmte Temp.-Bedingungen beim Anlassen nach Kaltbearbeitung u. beim Abschrecken eingehalten werden. Die Wrkg. des Bi beruht wahrscheinlich auf Ausscheidung von Bi aus der übersätt. Lsg. von Bi in Cu u. Ansammeln des Bi in den Korngrenzen. — An anderen Elementen wurde ein gleicher Einfluß nicht beobachtet. (Journ. Inst. Metals 46. 353—81. 1931. Port Kembla, N. S. W., Australia.)

HÜNIGER.

D. Hanson und **I. G. Slater**, *Fehlerhaftigkeit in Aluminium-Sandgußstücken*. I. *Nadelstichartige Löcher, ihre Ursachen und ihre Verhütung*. (Journ. Inst. Metals 46. 187—215. 1931. Birmingham, Univ. — C. 1931. II. 3657.)

HÜNIGER.

D. Hanson und **I. G. Slater**, *Fehlerhaftigkeit in Aluminium-Sandgußstücken*. II. *Wirkungen der Verwendung von Metall, das vorher korrodierenden Einflüssen ausgesetzt war*. (I. vgl. vorst. Ref.) Al, das korrodierenden Einflüssen ausgesetzt war, führt zu fehlerhaften Sandgüssen. Das Auftreten von Poren im Guß wird gleichfalls beobachtet bei den Al-Legierungen „3 L 11“, „2 L 15“, „Y“ u. Al-12 Si. Das Ausmaß u. der Grad der Fehlerhaftigkeit hängen ab vom korrodierenden Mittel, seiner Einw.-Dauer u. von der Zus. der Legierung. Das Entstehen der Poren wird erklärt mit Hilfe der Theorie der Lokalelementwrkg. Der elektrolyt. entstehende H wird von dem Metall absorbiert. Beim Schmelzen u. Gießen wird er in molekularer Form abgegeben u. erzeugt die nadelstichartigen Löcher. (Journ. Inst. Metals 46. 216—27. 1931. Birmingham.)

HÜNIGER.

W. C. Devereux, *Wärmebehandlung und Verformung einiger Leichtmetalllegierungen*. Al₃Fe u. Mg₂Si als härtende Bestandteile in den Duraluminlegierungen R. R. 56, R. R. 59 u. Y-Legierung. Zugfestigkeit dieser Legierungen im Vergleich zu weichem Stahl. Abhängigkeit des Korngefüges, der Festigkeitseigg. u. der Verformung von der Wärmebehandlung bei verschiedenen Temp. bis zur Überhitzung der Materialproben. (Metallurgia (Brit. Journ. Metals) 5. Nr. 26. 45—50. Dez. 1931.) NIKLAS.

A. von Zeerleder, *Einfluß verschiedener Wärmebehandlung und des Alterns auf Duraluminium*. (Journ. Inst. Metals 46. 169—80. 1931. Eidgenöss. Techn. Hochsch., Zürich. — C. 1931. II. 3385.) HÜNIGER.

W. O. Kroenig, *Einfluß des Eisens auf die Eigenschaften des Duralumins*. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 468. Transact. Central Aero-Hydrodynamical Inst. Nr. 96. 3—15. 1931. — C. 1931. II. 3385.) SCHÖNF.

Friedrich Ritter, *Schmelzen von Nickel-Chromlegierungen bei Anwendung von Wasserstoffgas*. Herst. sehr reiner Ni-Cr-Legierungen beim Schmelzen unter Wasserstoffgas. Günstiger Einfluß eines Mo- u. Si-Zusatzes. Gewinnung einer Cu-Ni-Legierung mit hoher Elastizitätsgrenze durch Si-Zusatz u. entsprechende Wärmebehandlung. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 4. Nr. 11/12. 1—2. Nov.-Dez. 1931.) NIKLAS.

Kotarō Honda, Yoshiharu Matuyama und Tadatengu Isobé, *Über die Schrumpfung beim Erstarren der Kohlenstofflegierungen von Mangan, Kobalt und Nickel*. Nach der C. 1930. I. 3597 beschriebenen Methode werden die Vol.-Änderungen beim Erstarren folgender Stoffe gemessen: ($\delta V/V$ in %) Mn —4,50; 98,9% Mn + 1,1% C — 1,60; 97,8% Ni + 2,2% C + 2,06; 97,8% Co + 2,2% C + 2,03. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 20. 594—98. Okt. 1931.) LORENZ.

John Stanley Dunn, *Die Oxydation einiger Kupferlegierungen*. Es wird das Verh. von Cu-Zn-Legierungen mit 60—80% Cu in oxydierender Atmosphäre untersucht in Abhängigkeit von Zeit, Temp. u. Zus. der Legierungen. HCl beschleunigt die Oxydation; geringer Zusatz von Ni u. As ist ohne Einfluß; Al zeigt schon bei einem Zusatz von 0,1% deutliche Schutzwirkg. — Best. der Oxydationsgeschwindigkeit von Cu-Si-Legierungen (0,9—4,5% Si) bei verschiedenen Temp. (Journ. Inst. Metals 46. 25—48. 1931. Brit. Non-Ferrous Metals Res. Assoc.) HÜNIGER.

D. G. Jones, L. B. Pfeil und W. T. Griffith, *Nickel-Kupferlegierungen mit hoher Elastizitätsgrenze*. Vff. untersuchen Cu-Ni-Legierungen mit einem Ni-Geh. bis 50%. Die Elastizitätsgrenze dieser Legierungen wird erhöht durch Kaltbearbeitung mit nachfolgender Glühbehandlung. Als günstige Behandlung hat sich erwiesen Kaltbearbeitung bis nahe an die Elastizitätsgrenze u. 1-std. Glühen je nach der Zus. bei 400—550°. Si-Zusatz, bzw. die mit diesem Zusatz verknüpfte Ausscheidungshärtung, erhöht gleichfalls die Elastizitätsgrenze. Die stärkste Erhöhung wird erzielt durch Kombination beider Einflüsse. Als Beispiel zur Erzielung der besten mechan. Eigg. wird für Legierungen aus Cu mit einem Ni-Geh. bis 20%, einem Si-Geh. bis 0,25% angegeben: schnelles Abkühlen von 900°, Kaltbearbeitung bis 50% Querschnittsverminderung u. 1-std. Ausglühen bei 550°. — Best. der Löslichkeit von Si in Cu-Ni bei 500 u. 900° in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Cu:Ni. (Journ. Inst. Metals 46. 423—40. 1931. Birmingham u. London.) HÜNIGER.

W. R. D. Jones, *Die Kupfer-Magnesiumlegierungen*. IV. *Das Zustandsdiagramm*. (III. vgl. C. 1929. I. 2102.) Aus den durch therm. u. mkr. Analyse erhaltenen Befunden wird das Zustandsdiagramm für das System Mg-Cu konstruiert. Die Löslichkeit von Cu in Mg beträgt bei Zimmertemp. 0,02% u. steigt nahe am eutekt. Punkt bis 0,03% an. Die Löslichkeit von Mg in Cu beträgt bei Zimmertemp. 2—2,2% u. steigt auf 2,6% bei 700°. Es existieren zwei Verb., Mg₂Cu u. MgCu₂, die nicht ineinander l. sind, sondern eutekt. Gemische miteinander u. mit den festen Lsgg. von Cu in Mg u. Mg in Cu bilden. Das Eutektikum Mg-reiche Schmelze-Mg₂Cu liegt bei 30,7% Cu, F. 485°; das Eutektikum Mg₂Cu-MgCu₂ bei 65,4% Cu, F. 552°; das Eutektikum MgCu₂-Cu-reiche Schmelze bei 90,3% Cu, F. 722°C. Eine Verb. MgCu existiert nicht. (Journ. Inst. Metals 46. 395—419. 1931. Cardiff, Univ. Coll.) HÜNIGER.

J. E. Newson und A. Wragg, *Das Versagen eines Messings hoher Festigkeit*. (Journ. Inst. Metals 46. 383—91. 1931. Newcastle-on-Tyne. — C. 1931. II. 3658.) HÜN.

W. Köhler, *Herstellung von Messingrohr. Seine mechanischen und chemischen Eigenschaften*. Verss. der BERGMANN-EL.-WERKE zur Klärung des Einflusses, der durch Verformung u. Glühbehandlung erzeugten Strukturverschiedenheit auf die Widerstandsfähigkeit einphasiger Cu-Zn-Legierungen, gegen Einw. verschiedener Reagenzien. Es wird festgestellt, daß die Korrosionsfestigkeit durch die verschiedenen

Herst.-Verf. entscheidend beeinflußt wird. (Ztrbl. Zuckerind. 39. 1139—42. 21/11. 1931.)

NIKLAS.

E. T. Richards, *Das Schmelzen von Altmessing im Flammofen*. Einfluß der Schmelzöfen auf Materialausbringen u. Zinkabbrand. Ofensysteme, die für das Einschmelzen von Altmessing in Frage kommen, unter besonderer Berücksichtigung der Vor- u. Nachteile des Flammenofenschmelzens. Oxydationsvorgänge beim Einschmelzen u. Gasaufnahme. SO_2 wirkt am schädlichsten. Höchste Löslichkeit für $\text{H}_2 = 30\%$ des Eigenvol. Sortierung, Zerkleinerung, Brikettierung, Paketieren vor dem Einschmelzen. Verwendung von Schutzdecken u. Desoxydationsmitteln. Geeignete Gießverf. für Messing. (Gießerei 19. 5—9. 8/1. 1932.)

NIKLAS.

H. W. Brownson und **E. H. S. van Someren**, *Anwendung des Spektrographen zur Analyse von Nichteisenmetallen und -legierungen*. Spektrograph. Unterss. sind besonders wertvoll beim Aufsuchen von Verunreinigungen u. bei der Best. kleiner Mengen von Zusätzen in Legierungen. Es sollte daher in keinem metallurg. Laboratorium ein Spektrograph fehlen. Es werden die spektrograph. Unters.-Methoden, ihre Anwendungsmöglichkeiten u. Leistungsgrenzen besprochen u. eine Reihe von Tabellen gegeben, die für verschiedene Zusatzmetalle zu Messing u. Bleilegierungen Bestst. der relativen Linienintensität in Abhängigkeit von der Menge des Zusatzes enthalten. (Journ. Inst. Metals 46. 97—113. 1931. Birmingham, I. C. I. Metals, Ltd.) HÜNIGER.

D. M. Smith, *Spektrographische Untersuchung einiger Bleilegierungen*. Vf. berichtet über die Anwendung des Spektrographen zur quantitativen Best. geringer Prozentsätze Sn, Sb u. Cd in Pb-Legierungen u. beschreibt eine einfache Methode, die für laufende Unterss. binärer u. ternärer Pb-Legierungen geeignet ist. Die Methode beruht auf dem Vergleich der Spektren der zu analysierenden Legierung mit den Spektren von Legierungen bekannter Zus., die entweder synthet. hergestellt, oder chem. genau analysiert sind. Ein großer Vorteil der spektrograph. Methode ist, daß sie eine wesentlich kürzere Zeit zu einer Best. als die chem. Analyse erfordert. Funktenspektren geben besser übereinstimmende Resultate als Bogenspektren. Durch direkten Vergleich der Spektren können Bestandteile, die 0,1—1% der Legierung ausmachen, mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt werden. Wendet man die Methode der Photometrierung mit logarithm. Sktor (vgl. C. 1929. I. 267) an, so kann für Sn bis zu 3% die gleiche Genauigkeit erhalten werden. (Journ. Inst. Metals 46. 114—23. 1931. London, Brit. Non-Ferrous Metals Res. Assoc.)

HÜNIGER.

Hugh O'Neill, *Bemerkung zur Durchmesserbestimmung von Brinell-Eindrücken in kaltgewalztem Metall*. Durchmessermessungen des Kugeleindruckes bei Brinellhärteprüfungen können um 3—4% variieren, je nachdem, ob die mkr. Messung bei senkrecht oder schräg auffallendem Licht vorgenommen wird. Der Unterschied in der Messung wird durch die Form des Eindruckrandes verursacht. Wird mehr als ein Wert für den Durchmesser gefunden, so ist der kleinste Wert als der richtige anzusehen. (Journ. Inst. Metals 46. 267—71. 1931. Manchester, Univ.)

HÜNIGER.

W. Boon, *Anwendung der Staubkohlenfeuerung in der Gießerei*. Überblick über die gesamte Staubkohlenfeuerung. Geeignete Kohlenmühlen u. ihr Kraftverbrauch. Einw. des Feuchtigkeitsgeh. der Kohle. Hygroskop. Eig. der gemahlenden Staubkohle. Transport nach den Verbrauchsstellen. Verwendung dieser Feuerungsart für Wärmöfen u. Schmelzöfen. Einw. dieser Beheizung auf das Mauerwerk. Angriff der Aschenbestandteile. Kostenberechnung einer Staubkohlenfeuerung. (Foundry Trade Journ. 45. 287—90. 5/11. 1931.)

NIKLAS.

W. E. Alkins und **W. Cartwright**, *Drahtzieh-Versuche. I. Das Verhalten eines zusammengesetzten Stabes*. Ziehverss. an einem aus mehreren koaxialen Lagen bestehenden Cu-Stab; geometr. Darst. der Durchmesseränderungen der einzelnen Schichten bei Verss. mit verschiedenem Düsenwinkel u. verschiedener Querschnittsverminderung. (Journ. Inst. Metals 46. 293—363. 1931. Oakamoor.)

HÜNIGER.

E. L. Francis und **F. C. Thompson**, *Das Ziehen von Nichteisendrähten*. Best. der zum Ziehen nötigen Kraft bei Anwendung von Düsen aus Stahl, Wolframcarb. id, Diamant u. Veränderung von Düsenwinkel, Ziehgeschwindigkeit u. Schmierzmittel. (Journ. Inst. Metals 46. 313—37. 1931. Manchester, Univ.)

HÜNIGER.

Francis A. Westbrook, *Sauerstoff-Acetylen, Schweißen von Kupfer und Aluminium und ihren Legierungen*. Schädlichkeit des Cu_2O beim Schweißen, daher günstige Einw. eines Si-Zusatzes. Mit Ausnahme von hochbleihaltigen Bronzen, die eine poröse Schweißnaht ergeben, eignen sich alle anderen Cu-Legierungen, wie Bronzen, Messing u. Monelmetall zum Schweißen. Für die Wärmebehandlung vor u. nach dem

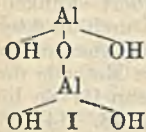
Schweißen werden prakt. Vorschriften gegeben. In gleicher Weise wird auch das Schweißen von Al-Blech verschiedener Größe sowie Al-Gußlegierungen u. Legierungen der Duralumingruppe behandelt. (Metal Ind. [New York] 29. 424—25. Okt. 1931.)

NIKLAS.

Ernest A. Smith, *Silberlote im Maschinenbau*. Silberlote entsprechen dem System Ag-Cu-Zn, deren F.F. zwischen 700—870° liegen. Zusammenstellung der engl. u. amerikan. Normen für Silberlote. Zus. von Silberloten mit Zulegierung von Sn u. Cd. Festigkeitseigg., Korrosionsbeständigkeit u. Anwendung dieser Lote für Cu, Messing, Al-Bronzen, Ni, Monelmetall, Fe u. Stahl u. seinen Legierungen. (Metal Ind. [London] 39. 531—34. 567—68. 4/12. 1931.)

NIKLAS.

J. E. Lilienfeld, L. W. Appleton, W. M. Smith und J. K. Nieh, *Studien über anodische Schichten von vollkommener Orientierung (fully organized) auf Aluminium*. (Vgl. C. 1930. II. 3118.) Es wird gezeigt, daß es möglich ist, anod. Schichten zu erhalten, die sich weder hydratisieren, noch dehydratisieren lassen u. die daher im trockenen Zustande dieselbe Kapazität zeigen wie im feuchten. Solche Schichten werden als „vollwirksam“ (pure active) bezeichnet. Schichten, die ohne die nötige Sorgfalt erzeugt wurden, können nennenswerte Mengen nicht dielekt., mehr oder weniger leitender Verb. einschließen: zusammengesetzte Schichten (compound layers). Während im feuchten Zustande bei beiden Arten von Schichten der reziproke Wert der Kapazität der Formierspannung proportional ist, also eine hyperbol. Abhängigkeit besteht, läßt sich bei der zweiten Art im trockenen Zustande (über P₂O₅) keine gesetzmäßige Beziehung zwischen den beiden Größen feststellen. Daraus wird gefolgert, daß der hydrationsfähige Anteil der zusammengesetzten Schichten nur in Form von zufällig verteilten Einschlüssen vorhanden ist. Seine Entstehung ist dem direkten chem. Angriff des W. auf das Al zuzuschreiben, der ausbleibt, wenn eine genügende Menge Borsäure zugegen ist. — Die akt. Schichten setzen sich nach Vff. aus kettenförmigen Molekeln



mit endständigen Hydroxylgruppen zusammen, die aus einem primären, hydratisierten Al-Oxyd (I) durch Kondensation entstanden gedacht werden u. parallel zum elektr. Felde angeordnet sind. Es ergibt sich daraus eine Schichtung parallel der Al-Oberfläche. Aus diesen Annahmen der Vff. ergibt sich die hyperbol. Beziehung zwischen Formierspannung u. Kapazität. — Es wird noch die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von dem Widerstand des Elektrolyten untersucht. Für wss. u. alkoh. Borsäurelsgg. ist sie dem Widerstande direkt proportional, im zweiten Falle ist sie jedoch kleiner als im ersten. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 61. 18 Seiten. 1931. Malden, Mass. Ergon Res. Lab. Sep.) KUTZ.

Schöpf und Radow, *Die Grenzen rationeller Stromausbeute bei der Abscheidung von Chrom aus Chromsäure*. Darst. der Abhängigkeit der Stromausbeute von Stromdichte u. Schwefelsäuregeh. in Form eines Schaubildes. Hinweis auf Erweiterung des Glanzverchromungsbereiches bei Gew. mehrerer Fremdsäuren. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 36—37. 15/1. 1932.) KUTZELNIGG.

Max Schlötter, *Über Streuung in Chrombädern*. Schaubilder, die die Abhängigkeit des Streuvermögens von der Stromdichte u. dem Verhältnis der Anoden- zur Kathodenfläche zeigen. Bei zu großer Stromdichte u. zu kleiner Anode wird die mittlere Zone, die die stärkste Cr-Auflage erhält, matt bis verbrannt erscheinen, daran schließt sich eine Zone mit glänzender Abscheidung; infolge der gegen den Rand zu weiter abnehmenden Stromdichte folgt eine milchige u. schließlich eine unverchromte Zone. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 33—34. 15/1. 1932.) KUTZELNIGG.

Richard Justh, *Anoden und Hilfsanoden in der Verchromung*. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 35—36. 15/1. 1932.) KUTZELNIGG.

Heinrich Leiser, *Die Chromdeckschicht in der praktischen Verchromung*. Es wird gezeigt, daß man in einem Spezialbade, das ohne Deckspannung zu arbeiten gestattet, mit Deckschicht einwandfrei verchromen kann, daß dies aber nur dann der Fall ist, wenn auf die vorangehende Entfettung besonderer Wert gelegt wird. Vf. wägt ferner die Kosten des Deckschicht- u. des Exhaustorverf. gegeneinander ab u. sieht von diesem Standpunkt aus keinen Vorteil in der Anwendung von Deckschichten, deren verschiedene Nachteile er noch anführt. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 37 bis 39. 15/1. 1932.) KUTZELNIGG.

Jan Korecký, *Chemische Kontrolle des Chromierbades*. Für eine schnelle Kontrolle des Bades auf CrO₃-Geh. genügt die D.-Best. Der Geh. an CrO₃ u. 2 CrO₃·3 CrO₃ kann jodometr. oder besonders vorteilhaft manganometr. bestimmt werden. Wichtig

ist die Best. des Fe u. der H_2SO_4 . Das Chromierbad enthält 250—480 g CrO_3 , maximal 35—50 g Fe, 15—20 g $2 CrO_3 \cdot 3 CrO_2$ u. 0,5—2% H_2SO_4 (auf CrO_3 -Geh. berechnet). Die Dicke der Chromschicht wird berechnet u. die Tiefenwrkg. mit einer Trichterkathode bestimmt. (Chemický Obzor 6. 174—77. 204—05. 1931.) MAUTNER.

A. Willink, *Gegen Abnützung widerstandsfähige Verchromung von Stahl bei hohen Temperaturen und hohen Stromdichten*. Bad der Standardzus., Stromdichte 100—325 Ampere/qdm, Temp. 60—75°, Entfettung mit Trichloräthylendampf. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 61. 8 Seiten. 1931. Philadelphia, Frankford Arsenal. Sep.) KUTZELNIGG.

A. Audigé, *Über die Korrosionen. Einige neuere Untersuchungen über die Verwendung von Aluminium für Treibstoffbehälter*. Die bei niedriger Temp. festgestellte Korrosion ist hauptsächlich auf den Einfluß von $MgCl_2$ u. $CaCl_2$ zurückzuführen, während das Eisensulfid nur als sekundärer Katalysator wirkt. Wichtig scheint auch die Rolle des O zu sein. Bei hoher Temp. wird die Korrosion weit mehr durch mechan. oder physikal. Einflüsse begünstigt als durch chem., u. zwar dürfte sie der Festsetzung von H_2S - u. CO_2 -Blasen auf die Metalloberfläche zuzuschreiben sein. Die elektrolyt. Korrosion erklärt sich aus dem verhältnismäßig negativen Charakter des Al im Vergleich zum Fe. (Revue Pétrolifère 1932. 10—11. 2/1.) KALPERS.

Frank, *Zur Frage der Korrosion von Transport- und Lagerfässern der Treib-, Heiz- und Schmieröle*. Es ist nichts Ungewöhnliches, daß in einzelnen Fällen, besonders beim Transport von hochraffinierten Ölen, im Tankraum schon nach verhältnismäßig wenig Reisen, bzw. nach einer Lebenszeit der Tankschiffe von nur wenig Jahren starke Korrosionen beobachtet werden u. zu großen Ausbesserungen zwingen. Vor der Anwendung von Zn als Schutzmittel für Eisen usw. muß gewarnt werden, da festgestellt worden ist, daß gerade bei den verzinkten Fässern die Korrosion sehr stark ist. Als vom Öl nicht lösbarer Stoff kann der Kunstharzstoff Bakelit gelten, vielleicht auch der Schellack. Beide Erzeugnisse sind jedoch spröde u. besitzen einen anderen Ausdehnungskoeff. als das Metall. (Erdöl u. Teer 8. 12—13. 5/1. 1932.) KALPERS.

W. H. J. Vernon und **L. A. Jordan**, *Beziehung zwischen Korrosion und Farbe*. (Vgl. C. 1932. I. 868.) Natürliche Korrosion durch Patinabldg. Korrosion ist abhängig von den Eigg. der erstgebildeten Prodd. Graph. u. photograph. Darst. der atmosphär. Korrosionen von Cu, Zn u. Fe. Al bildet eine der weiteren Oxydation unzugängliche Schicht, andere Metalle oxydieren weiter. Rostfreie Stähle. Schutz durch mineral. Überzüge auf künstlichem Wege. Oxyd. Schichten durch anod. Oxydation. Eisen- u. Stahlüberzüge durch bas. Eisenphosphate. Schutz von Mg durch Se-Überzüge. Unterschied zwischen natürlicher Korrosion u. künstlicher Farbe. Bedeutung von Farbkörper, Farbträger, Verdünner u. Trockner in ihrer chem. Natur. Trockenprozeß. Beginnende Korrosion kann kein Anstrich aufhalten. Bituminöse Anstrichfarben mit Harzzusatz als Japanschwarz, deren Neigung zum Abbröckeln. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 1050—57. 24/12. 1931. Teddington, Middlesex.) KÖNIG.

L. W. Haase, *Über die korrosionshemmenden Calciumcarbonat-Schutzschichten in Wasserleitungsröhren*. Bei der Schutzschichtbildg. handelt es sich nicht um nur einen Vorgang, nämlich den der Carbonatausscheidung, sondern um ein Zusammenwirken sehr zahlreicher Faktoren. So darf z. B. der Einfluß der Fl.-Bewegung nicht außer Acht gelassen werden, ebenso nicht die Carbonatabscheidung in kristallisierter Form. Wichtig sind dann der O-Geh., die Lokalelemententw., die chem. W.-Zus., die Strömungsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsstörung durch bei der Korrosion gebildetes Alkali, die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Calciumcarbonat bzw. -carbonat u. Alkali (Enthärtung), die Depolarisation des an der Kathode gebildeten H u. die Diffusionsgeschwindigkeit des O in der betreffenden Fl. (Ztschr. angew. Chem. 44. 990—92. 26/12. 1931.) KALPERS.

Adele Weidman, Laurensberg b. Aachen (Erfinder: **Otto Kamps**, Berlin), *Aluminiumlegierung*. Ni-haltige Al-Legierung mit einem weiteren Zusatz eines Metalles der seltenen Erden, gek. durch die nachstehende Zus.: Th 0,05—0,9%, Ni 0,3—1,5%, Al Rest. — 2. gek. durch einen Geh. an Ni von 0,3—1,5%, Th von 0,05—0,9%, Cu von 3,6—6,1% u. Cermischmetall von 0,4—0,7%, wobei das Kupfer u. das Cermischmetall in Form einer Vorlegierung zugesetzt sind. — Die Legierung kann dadurch veredelt werden, daß sie von einer Temp. von 535—420° im Salzbad auf Raumtemp. abgeschreckt u. dann einer Glühbehandlung zwischen 80 u. 200° unterworfen wird. (D. R. P. 541 053 Kl. 40b vom 7/10. 1927, ausg. 8/1. 1932.) DERSIN.

[russ.] Georgij Wladimirowitsch Akimow, Gaskorrosion von Kohlenstoffstählen bei hohen Temperaturen. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (44 S.) Rbl. 120.
 Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, hrsg. von d. Dt. Gesellschaft f. Metallkunde im Verein dt. Ingenieure. Nachtr. 3. Berlin: Beuth-Verl. 1931. 8°. Nachtr. 3. B 5. C 12. P 10.14. (2, 6, 4, 10. 6 S.) nn M. 3.50; f. VDI-Mitgl. u. DGM-Mitgl. M. 3.15.

IX. Organische Präparate.

I. I. Woronkow, *β-Naphtholdisulfonsäuren*. Krit. Bewertung der Verf. zur Darst. der *β-Naphtholdisulfonsäuren*. (Anilinfarbenind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlennost.] 1931. Nr. 6. 14—23.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Eugen Anthes, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe aus kohlenoxydhaltigen technischen Gasgemischen*, dad. gek., daß man die Gasgemische in an sich bekannter Weise mit *Cuprosalz*sgg. unter erhöhtem Druck behandelt u. das mitabsorbierte Kohlenoxyd entweder durch fraktionierte Entspannung getrennt von den absorbierten Äthylen-KW-stoffen austreibt oder das *Kohlenoxyd* vor oder nach der Austreibung der Äthylen-KW-stoffe zu *Kohlensäure* oxydiert u. als solche abtrennt. — Man behandelt z. B. *Öl*gas mit ammoniakal. *Cuproformiat*sg., die etwas *Cuprisalz* enthält, unter einem Druck von 3 at. Dadurch werden die ungesätt. *KW-stoffe* absorbiert. Die gesätt. Laugo wird zwecks Oxydation von *CO* zu *CO*₂ durch ein auf 65° geheiztes Rohrsystem geleitet. Nach Aufhebung des Druckes wird aus dem in Freiheit gesetzten Gas das *CO*₂ mit *CaO* absorbiert. (D. R. P. 540 896 Kl. 12o vom 27/5. 1922, ausg. 28/12. 1931.) DERSIN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Absorption von Isobutylen in starken Säuren*. Auf 1 Mol Säure werden mehr als 1 Mol Isobutylen zur Absorption gebracht, beispielsweise annähernd 3 Mole, worauf ohne vorherige Neutralisation, gegebenenfalls nach Verdünnung, mit W.-Dampf u. bzw. oder bei vermindertem Druck *tert. Butylalkohol* abdest. wird. Zweckmäßig findet die Absorption in Schwefelsäure geeigneter Konz. statt u. wird die Absorptionsfl. vor der Dest. auf einen *H*₂*SO*₄-Geh. von 40% oder weniger durch Zugabe von W. verd. Die günstigste Alkoholausbeute wird dabei aus solchen Absorptionsfl. erzielt, die durch Absorption von 2—3 Molen Isobutylen in 1 Mol Schwefelsäure erhalten worden sind. Durch Erhitzen der Absorptionsfl. zweckmäßig unter Druck u. gegebenenfalls nach vorheriger Verdünnung werden *Polymer*e des *Isobutylen*s erzeugt. Z. B. werden 84 g Isobutylen in 78 g 65%ig. Schwefelsäure (2,9 Mole Isobutylen auf 1 Mol *H*₂*SO*₄) durch 2-std. Schütteln bei 18° absorbiert. Dann wird mit 25%ig. Ammoniak neutralisiert u. mit W.-Dampf dest. Aus dem Destillat werden 88,4 g reiner *tert. Butylalkohol* erhalten, das sind ca. 80% der Theorie, berechnet auf das Isobutylen. Wird die Absorptionsfl. ohne Verdünnung im geschlossenen Gefäß 2 Stdn. auf 100° erhitzt, so erhält man ein Gemisch von Polymeren, nämlich *Triisobutylen* u. *Diisobutylen*. (E. P. 360 331 vom 27/3. 1931, ausg. 26/11. 1931. Holl. Prior. 28/4. 1930.) R. HERBST.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Herstellung von höheren aliphatischen Alkoholen*, die mehr als 5 C-Atome im Molekül enthalten. Den herzustellenden Alkoholen entsprechende Carbonsäuren, die völlig frei von Alterungsprodd. sind, werden unter Anwendung von Druck u. erhöhtem Temp. der katalyt. Red. unterworfen. Z. B. werden 160 g Cocosfettsäuren, die frisch durch Spalten von Cocosnußöl bereitet worden sind, mit 16 g eines Katalysators vermischt, der durch Red. mit *H*₂ von auf Kieselgur niedergeschlagenem *Cu*-Carbonat bei 190—200° erhalten worden ist, u. auf ca. 85% Kieselgur ca. 15% *Cu* enthält. Darauf wird mit einem Wasserstoffdruck von 260 at bei 310—325° ca. 2 Stdn. reduziert. Die Cocosfettsäuren sind danach fast quantitativ in die entsprechenden Alkohole umgewandelt, die direkt ohne weitere Reinigung als Ausgangsmaterial für die Sulfonierung Verwendung finden können. (E. P. 358 869 vom 20/5. 1931, ausg. 5/11. 1931. D. Prior. 18/7. 1930.) R. HERBST.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von aliphatischen Oxyaminen* durch Red. von aliph. Cyanhydrinen, welche durch Einw. von aliph. Aldehyden oder Ketonen oder Alkylenoxyden auf *HCN* entstehen. — Z. B. wird eine Lsg. von *KCN* in W. in einem mit Rührer u. Rückfluß versehenen Gefäß auf 0—10° gekühlt, mit *HCHO*-Lsg. versetzt, worauf man langsam *HCl* zufügt. Zum Schluß entfernt man die Kühlfl., macht dann mit *Na*₂*CO*₃ neutral, bringt die Fl. in einen Autoklav u. hydriert mit *PdCl*₂-Gummi-

arabicum bei 10—30 at, wobei *Athanolamin* entsteht. Letzteres wird aus dem Rk.-Gemisch mit Dampf abdest. — In gleicher Weise kann man mit *Acet-, Propionaldehyd-, Glyoxal* umsetzen. Läßt man HCN auf *Athylenoxyd* einwirken, so entsteht *Hydracrylsäurenitril*, daraus durch Red. *Oxypropylamin*. Die Red. gelingt auch mit anderen Katalysatoren, ferner mit Metallen u. Säuren oder Na-Amalgam. (E. P. 357 152 vom 16/6. 1930, ausg. 15/10. 1931. F. P. 715 030 vom 9/4. 1931, ausg. 24/11. 1931. E. Prior. 16/6. 1930.)

ALTPETER.

Soc. Industrielle des Dérivés de l'Acétylène (S. I. D. A.), Frankreich, *Herstellung von Aceton aus Acetylen*. Acetylen u. W.-Dampf werden bei höheren Temp. u. erhöhtem Druck in Ggw. von Katalysatoren, insbesondere von Sauerstoffverb. von Schwermetallen oder Kombinationen solcher mit Metallen, aufeinander zur Einw. gebracht. Z. B. werden Acetylen u. W.-Dampf bei 470° u. einem Druck von 5 at über mit Fe-Acetat u. Mn-Acetat imprägnierten angerosteten Fe-Schwamm geleitet. Bei stündlichem Überleiten eines Gemisches von 18 l Acetylen u. 230 l W.-Dampf war die Wirksamkeit des Kontaktes erst nach 128 Stdn. so weit gesunken, daß die Abgase 10% unzersetzt. Acetylen enthielten, gegenüber dem Arbeiten ohne Druck, wobei dieser Zustand bereits nach 40 Stdn. erreicht wird. Auch wurden weniger unerwünschte Verbrennungsprodd. gebildet. (F. P. 712 967 vom 10/3. 1931, ausg. 16/10. 1931. D. Prior. 6/10. 1930.)

R. HERBST.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, *Herstellung von Acrylsäure*. Man unterwirft Acrolein in einem Verdünnungsmittel der Einw. von O₂ in Abwesenheit von W. Man bläst z. B. in eine 50%ig. Lsg. von Acrolein in Bzl. bei 50° O₂ unter 10 at ein. Nach 14 Stdn. beträgt die Ausbeute 73% an Acrylsäure. (F. P. 713 261 vom 16/3. 1931, ausg. 24/10. 1931. D. Prior. 21/3. 1930.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Russ**, Mannheim, **Oskar Emert** und **Emil Germann**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Alkali- oder Erdalkalisalzen der Imidodicarbonsäure (I)*, dad. gek., daß man die Carbamate der betreffenden Metalle auf Temp. bis etwa 250° erhitzt. — Die Rk. erfolgt gemäß: 2 MeCOONH₂ → (MeCO₂)₂NH·NH₃. Man erhitzt z. B. eine Ca-carbamat-NH₃-Verb. der Zus. [Ca(CO₂NH₂)₂·NH₃] im N₂-Strom auf etwa 160°, dann bis 230—240° oder Na-carbamat auf 230°, wobei man mit einer Förderschnecke das Prod. in einen auf höchstens 230—240° geheizten Drehofen einbringen kann. Die Ausbeute an Na-Salz von I beträgt hierbei etwa 90%. Die Alkalisalze sind als Waschmittel, die Ca-Salze als Backpulver brauchbar. (D. R. P. 536 446 Kl. 12o vom 8/1. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chlorierung von Diphenyl*. In geschmolzenes Diphenyl wird in Ggw. von Chlorüberträgern Chlor eingeleitet, wobei die Temp. durch Kühlen laufend nur wenig über dem F. des jeweiligen Rk.-Gemisches gehalten wird. Z. B. wird in eine Mischung von 500 Gewichtsteilen Diphenyl u. 0,5 Gewichtsteilen Antimontrichlorid bei 70° Cl₂ unter Rühren eingeführt. Nach einiger Zeit wird die Temp. so weit heruntergekühlt, daß die M. eben noch gut rührbar bleibt. Unter ständiger Einhaltung dieses Zustandes erreicht man so nach Einführung von 320 bis 400 Gewichtsteilen Chlor eine Temp. von ca. 10°. Nachdem pro Mol Diphenyl 6 Mole Chlor eingeleitet worden sind, wird eine Temp. von ca. 35° erreicht. Alsdann wird der HCl mit Luft ausgeblasen. Man erhält ein springhartes Harz, das durch Behandeln mit alkal. Stoffen u. Dest. weiter gereinigt werden kann. Wird die Chlorierung nach dem Einleiten von 350 Gewichtsteilen Chlor unterbrochen, so wird ein bei gewöhnlicher Temp. dickfl. Öl, das unter 0° harzartige Konsistenz besitzt, erhalten. (E. P. 360 840 vom 10/6. 1930, ausg. 10/12. 1931.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehrlé**, Bad Soden, Taunus, und **Julius Hallensleben**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung einer organischen Arsenverbindung der Pyrazolonreihe*. — Hierzu vgl. E. P. 318835; C. 1930. I. 286. Nachzutragen ist, daß die Verb. die Zus. C₂₄H₂₀O₁₁N₆Na₃As₂S₃ hat. (D. R. P. 540 700 Kl. 12p vom 8/9. 1928, ausg. 29/12. 1931.)

ALTPETER.

Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Tetrazolen*. (D. R. P. 538 981 Kl. 12p vom 11/11. 1926, ausg. 20/11. 1931. — C. 1929. I. 2587 [F. P. 645265]) ALTP.

Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Tetrazolen*. Weiterbildg. des Verf. gemäß Patent 538981, dad. gek., 1. daß man Ester von Hydroxylaminderivv. vom Typus der Oxime oder Umlagerungsprodd. genannter Verb. mit Aziden oder freier N₃H behandelt. — 2. daß man NH₂OH-Derivv. vom Typus der Oxime bei Ggw.

von N₂H mit Stoffen, die wie Thionylchlorid, PCl₅ oder POCl₃ eine Art BECKMANNscher Umlagerung bewirken, behandelt. — 3. daß man als Ester Sulfonsäureester verwendet. — Hierzu vgl. E. P. 285080; C. 1929. II. 488. (D. R. P. 540 409 Kl. 12p vom 12/2. 1927, ausg. 17/12. 1931. Zus. zu D. R. P. 538 981; vorst. Ref.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Wulff, Hofheim, Taunus), *Sulfonierung von Pyridin und seinen Homologen*, dad. gek., daß bei der Sulfonierung Hg oder dessen Salze als Katalysatoren Anwendung finden. — Hierzu vgl. F. P. 685062; C. 1930. II. 2576. Nachzutragen ist, daß bei der Sulfonierung von Pyridin mit Hg bei 225° in 37% der Theorie Ausbeute Pyridin-3-sulfonsäure erhalten wird, 58% unverändertes Pyridin werden wiedergewonnen. (D. R. P. 541 036 Kl. 12p vom 27/11. 1928, ausg. 7/1. 1932.) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

J. E. Simons, *Die mathematische Auswertung von Farben*. VI. entwickelt ein Verf., nach dem man auf Grund der Wellenlängen der einzelnen Spektralfarben eine harmon. Farbenzusammenstellung errechnen kann. (Textile Colorist 53. 733—36. Nov. 1931.) FRIEDEMANN.

Neil E. Gordon, George Seidel, B. W. Allan und C. M. Loane, *Metallsalze der freien Säure von Orange II*. (Vgl. MARKER u. GORDON, C. 1925. I. 1813.) Die freie Säure von Orange II verhält sich wie eine ziemlich starke einwertige Säure; mit amphoteren Gelen in saurem Medium kann chem. Rk. eintreten. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 671—75. 12/10. 1931.) SÜVERN.

George H. Johnson, *Die Aufgaben des Wäschereibesizers in Bezug auf Färberei und Ausrüstung*. Angaben, wie die verschiedenen in einer Wäscherei angelieferten Materialien zu behandeln sind. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 654—58. 12/10. 1931.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin und A. Richey Ramsour, *Die aromatischen Netzmittel*. Zusammenstellung der Patente über Netzmittel, Reinigungsmittel u. Emulgierungsmittel. (Textile Colorist 53. 445—49. 490. Juli 1931.) FRIEDEMANN.

N. Nikolajew, *Einfluß der Produkte der Hydrolyse der Wolle auf die Farbstoffe der Gruppe Sulfon-Cyanin GR*. Durch die Verss. sollte ermittelt werden, worauf die Bldg. von braunen Flecken auf mit Sulfocyanin GR u. Sulfocyaninschwarz 2B gefärbten Geweben zurückzuführen sei. Die Farbnuance der beiden Farbstoffe in dest. W. wird durch Zusatz von NaCl, Na₂SO₄ usw. nicht verändert; bei Zusatz von Erdalkalicarbonaten scheidet sich etwas Farbstoff aus, der aber auf Zusatz von Essigsäure wieder in Lsg. geht. Beim Färben von Wolle mit Sulfocyanin GR in dest. W. wurde dieselbe tiefblaue Nuance bei 80 u. 100° erhalten; in Leitungswasser war bei 80° die Färbung etwas matter, bei 100° war die erhaltene Färbung rötlichbraun. Erdalkalisalze verursachen also eine Änderung des Farbstoffes auf der Faser bei 100°. Weitere Verss. mit Zusatz von Alkali- u. Erdalkalicarbonaten zum Bad ergaben, daß Alkalicarbonate den Farbstoff bei der Wollfärbung sehr schnell zerstören, langsamer auch Erdalkalicarbonate. — Daß die Zerstörung des Farbstoffs durch die Prodd. der Hydrolyse der Wollfasern verursacht ist, wird dadurch bewiesen, daß nach Abkochen der Wolle mit sodahaltigem W. u. Entfernen der Wolle das W. den Farbstoff ebenfalls nach Orange verändert. Ein analoger Vers. mit Mg- u. CaCO₃ hatte dagegen keine Änderung der Farbstoffnuance im Bad zur Folge. Die Prodd. der Hydrolyse bilden demnach mit Ca u. Mg unl. Verbh., die auf der Wolle verbleiben u. nicht in Lsg. gehen. Die Behauptung, daß die in der Wolle verbleibenden Fett- u. Seifenreste auf die Farbstoffe eine reduzierende u. zerstörende Wrkg. haben, konnte, nach Verss. an mit Ä. extrahierter Wolle, nicht bestätigt werden. Dagegen haben die bei der Hydrolyse der Wolle gebildeten S-Verbh. diese Wrkg. auf Sulfocyaninfarbstoffe. Leitet man in die wss. Farbstofflsg. die beim Kochen der Wolle in W. entwickelten Gase, so geht die Farbe in Orange über. Nach Abkochen der Wolle mit sodaalkal. W. konnten im W. Sulfite u. Sulfate nachgewiesen werden. Der Geh. des W. nach Hydrolyse der Wolle an Sulfiten ist sehr groß u. genügt vollständig zur Zerstörung des Farbstoffs auf der Faser. (Anilinfarbenind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlennost.] 1931. No. 2—3. 28—34.) SCHÖNFELD.

—, *Richtigstellung zu dem Artikel über Druckerei und Färberei der Baumwolle, Seide und Kunstseide mit Blausalz Variamin B*. Bemerkungen zu der Arbeit von

JACOBSON, C. 1931. II. 2662. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 1165—67. Nov. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Bericht über Zeitungsdruckfarben-Forschung*. Aufstellung allgemeiner Grundsätze zur Verbesserung des Zeitungsdruckes durch Verss. mit Papieren u. Druckfarben. (Amer. Ink Maker 9. Nr. 6. 19—20. 29. 1931.) KÖNIG.

Hans Wagner, *Dispersionsprobleme und Farbenfabrikation*. An Hand einer Reihe von Mikroaufnahmen wird die verschiedene Anlagerung des Verlackungsfarbstoffes an das Substrat (BaSO₄) bei h. u. k. Fällung gezeigt. Fällungsformen von Zinkgelb, Strontiumchromat, Chromgelb u. dessen bas. Formen. In den Schlußworten werden die besprochenen Erscheinungen als durchaus mechan. Art erklärt, aber durch Beeinflussung oder Veränderung der Dispersion werden die wichtigsten opt. u. bedeckenden Eigg. eines Pigments geändert. (Paint Manufacture 1. 186—92. 195. Okt. 1931. Stuttgart.) KÖNIG.

H. Wagner, *Dispersionsprobleme in der Farbenfabrikation*. Durchlaß, Absorption oder Rückwerfung von Licht durch weiße Pigmente in Bindemitteln gleicher oder höherer Brechung werden an schemat. Zeichnungen veranschaulicht. (Paint Manufacture 1. 240. 242. Dez. 1931.) KÖNIG.

D. F. Cranor und L. J. Venuto, *Herstellung von Kohleschwarz*. (Paint and Colour Record 1. 105—06. 1931. — C. 1931. I. 3724.) SCHEIFELE.

Georg Zerr, *Bleifreie Fußbodenfarben*. Da Chromgelb (Bleichromat) ungiftig ist u. dem Anstrich große Dauerhaftigkeit verleiht, ist dessen Anwendung in Fußbodenfarben auch weiterhin zu empfehlen. (Farbe u. Lack 1931. 551—52. 9/12.) SCHEIF.

Adolf Mann, *Der Bronzeton in Blaupigmenten*. (Vgl. auch die Arbeit von ASTINGTON u. HANCOCK, C. 1931. II. 3396. (Farbe u. Lack 1931. 471—72. 14/10.) SCHEIFELE.

—, *Neue Farbstoffe und Broschüre*. In ihrer Broschüre: „Richtlinien für die Kennzeichnung von Färbungen bzw. Drucken mit dem „I-Etikett“ gibt die I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. die in Betracht kommenden Farbstoffe an. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 730—31. 29/11. 1931.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte*. Rigangrün BL der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL dient, wie die Riganfarbstoffe, zum Färben streifiger Vioseseide u. wird für die Herst. lebhafter Grüns zusammen mit Rigangrün G u. Direktgelb 5 G konz. empfohlen. Es ist lichtechter als die Riganblaus, seine Wasser-echtheit kann durch Nachbehandeln mit *Sapamin MS* verbessert werden. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 1733—35. Nov. 1931.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte*. Neue Küpenbraun für Druck der J. R. GEIGY A.-G. sind *Tinonbraun 3 GD*, *5 GD* u. *FFD doppelt Paste*, *Tinonchlorbraun rötlich RD doppelt Paste* u. *Tinonchlorbraun STD*, *2 R*, *G* u. *VD doppelt Paste*. Sie lassen sich leicht mit K₂CO₃/Hydrosulfid durch Dämpfen fixieren u. zeigen vorzügliche Echtheit. Ein neuer sehr lichtechter u. gut egalisierender Wollfarbstoff der Firma ist *Erioechtbraun 5 RL*, auch für unerschwerte Seide geeignet. *Tinonchlorblau 3 GF* in *Pulver* u. *doppelt Paste* übertreffen die ältere 3 G-Marke an Lebhaftigkeit u. Reinheit des Tons, sie eignen sich für Baumwolle u. Kunstseide mit Ausnahme von Acetatseide, auch für den Buntbleichartikel, die 3 GF-Pulvermarke auch für Seide u. für Baumwolldruck. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 1195—99. Nov. 1931.) SÜ.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Ein neuer Küpenfarbstoff der J. R. GEIGY A.-G. ist *Tinonchlorbraun*, seine guten Echtheitseigg. machen es für den Baumwolldruck geeignet. — Die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. brachte 3 neue Farbstoffe der Cellintonechtgruppe, *Cellintonechtblau BF konz. Pulver*, dessen Egalisiervermögen hervorgehoben wird, *Cellintonechtviolett 6 B Pulver*, sehr lebhaft im Farbton u. *Cellintonechtschwarz BT Pulver*. *Palatinechtmarineblau RRN* kann infolge seines guten Egalisierens in der Apparatfärberei benutzt werden. *Igepon T* wird als Verbesserung der A-Marke bezeichnet. Auf einer Karte werden stückfarbige Modetöne auf Herrenstoffen mit weißen Seideneffekten gezeigt. — Die GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL zeigt licht- u. tragechte Modenuancen auf Wolle mit Neolanfarbstoffen gefärbt, ferner ebenfalls mit Neolanfarbstoffen erzeugte licht-, trag- u. schweißechte Marineblau auf Herrenstoffen. *Neolan-schwarz WA extra* gibt sauer gefärbt gut lichtechte Färbungen. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 16—17. 6/1. 1932.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarten*. Eine Musterkarte Winter 31/32 veröffentlichte die TEXTILE COLOR CARD ASSOCIATION OF THE U. S. A. — *Nitrophenylbraun 2 G* der

GEIGY COLOUR CO. LTD. gibt auf pflanzlichen Fasern nach Kuppeln mit diazotiertem p-Nitranilin echte gelblichbraune Töne. *Diphenylechtcharlach BB* derselben Firma ist leuchtender, blauer u. lichtechter als die älteren EB- u. EG-Marken, färbt auch Kunstseide echt u. ist gut ätzbar. Bläuliches Grau auf Baumwolle u. Viscoseseide färbt *Diphenylechtgrau 3 BL*, für Acetatseide bestimmt ist *Selacyldirektblau BS konz.* der Firma, es ist reiner u. leuchtender im Ton u. viel lichtechter als die 2 GS konz.-Marke. Zum Färben von Wolle aller Art dient *Erioechtrot B konz.*, es ist gut lichtecht, verhältnismäßig gut wasch- u. walkecht u. bemerkenswert schwefelecht. (Dyer Calico Printer 66. 423. 1931.) SÜVERN.

W. Taute und Johs. Scheiber, *Das Trocknen und Vergilben von Linolensäuretriglycerid*. I. (TAUTE). Besprechung der einschlägigen Arbeiten, besonders der von A. C. ELM (C. 1931. II. 2218). — II. (SCHEIBER). Aufstriche von Holzöl u. Leinöl mit Bleimangan- bzw. Kobalttrockner, sowie von synthet. Oktadekadien-9,11-säure-1-triglycerid wurden einerseits an der Luft im diffusen Tageslicht u. andererseits im Exsiccator im diffusen Licht während etwa zwei Jahren beobachtet. Die an der Luft aufbewahrten Filme vergilbten im Laufe einiger Monate stark, während die im Exsiccator gehaltenen Aufstriche auch nach zwei Jahren noch absolut wasserhelle Beschaffenheit zeigten. Dieser Befund beweist, daß die Vergilbung ausbleibt, wenn W. bzw. Feuchtigkeit ferngehalten werden, u. daß die Vergilbung nur die Folge einer Oxydation sein kann. Als Ursache der Vergilbung dürften Prodd. vom Charakter der 1,2-Diketone die maßgebliche Rolle spielen. (Farbe u. Lack 1931. 511—12. 11/11.) SCHEIFELE.

Taute, *Über die Beziehung zwischen Thixotropie und Verlaufeigenschaften von Anstrichmaterialien*. Besprechung der einschlägigen Literatur. (Farbe u. Lack 1931. 555. 563.) SCHEIFELE.

—, *Die Ursachen des „Floatings“ in Anstrichfarben*. Verss. zwischen Elektroden zeigen, daß manche Pigmente in den Farben positiv, manche negativ aufgeladen, andere ohne Ladung sind. Durch Mischung verschieden geladener Pigmente, durch Zusatz von Benzoesäure oder Natriumstearat tritt keine, durch Abreiben nur geringe Änderung in der Aufladung ein. Einfluß der Aufladung auf das „Floating“ wahrscheinlich gering. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 24. 23—27. 10/12. 1931.) WILBORN.

—, *Farbüberzüge an kalten Stellen*. Anstrichstörung infolge Verseifung tier. u. pflanzlicher Öle durch Berührung mit alkal. Portlandzementflächen. Abhilfe durch Abwarten mit dem Kalkfarbenanstrich von 9 Monaten bis 1 Jahr. Reine Cellulosefarben können unter Berücksichtigung des Geruches ihres Lösungsm. verwendet werden. Zerstörung eines Farbfilms durch Ausfrieren. (Paint and Colour Record 1. 181. Dez. 1931.) KÖNIG.

Hans Wolff, *Über den Zusammenhang zwischen Ölgehalt und Schutzwirkung*. Zwei Mennigesorten, die eine mit hohem, die andere mit niedrigem Ölbedarf, zeigen beim Vermischen mit steigenden Mengen Schwerspat erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Veränderung des krit. Punktes nach WOLFF (Farben-Ztg. 34 [1929]. 2073). Die Schutzwirkg. der mit diesen Gemischen hergestellten Leinölfarben bleibt bei der ersten Mennige so lange prakt. unverändert, als das hier sich zeigende Minimum des krit. Punktes noch nicht erreicht ist, bei der zweiten Mennige so lange, als eine Änderung des krit. Punktes nicht eintritt. (Farben-Chemiker 2. 297—300. 1931. Berlin.) WILB.

L. K. Scott, *Glyptalharze in Emaille- und Außenanstrichfarben*. Vergleichende Bewitterungsverss. mit Glyptalharzfarben u. regulären Emaille- u. Außenfarben führten zu dem Ergebnis, daß die Glyptalfarben den Regelfarben in der Außenbeständigkeit überlegen sind. (Paint and Colour Record 1. 30—31. 34. 1931.) SCHEIFELE.

L. K. Scott, *Glycerin-Phthalharze in rasch trocknenden Fassadenanstrichfarben*. (Vgl. vorst. Ref.) Eingehende Verss. des Louisville Production Men's Club mit Glycerinphthalharz-Anstrichfarben mit verschiedenen Weißpigmenten in den verschiedensten Verhältnissen von Bindemittel zu Pigment. Am besten bewährten sich: Titandioxyd-Zinkweißfarben, es folgten Titanox-B-Zinkweißfarben ohne Verschnitt, solche mit Verschnitt, Bleiweiß-Zinkweißfarben u. an letzter Stelle Lithopone-Zinkweißfarben. Überlegenheit über Standard-Leinölfarben u. Amberol- u. Harzester-Außenlackfarben. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 24. 44—48. 10/12. 1931.) WILBORN.

—, *Die Wirkung der Putzoberflächen auf die Anstrichfarben*. Die verschiedenen Materialien für Innenputz. Fehler bei der Herst., ihre Auswrgk. auf Bindemittel u. Pigment der Anstrichfarbe. Nur kalkechte Pigmente anwendbar. Ausblühenden Putz vor Anstrich durch Abwaschen auslaugen. Vorzüge der getüpfelten Anstriche. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 24. 28—34. 10/12. 1931.) WILBORN.

Ferd. A. Richter, *Kalk, Zement und Farbe*. Prakt. Hinweise auf die Ausführung von Kalk- u. Zementvorputzen u. deren Anstrich. (Farbe u. Lack 1931. 491. 503. 4/11. 1931.) SCHEIFELE.

C. D. Mell, *Kurze Geschichte des Holzes des Osage-Orangenbaumes*. Der *Osage-Orangenbaum* (*Toxylon pomiferum*), der in den amerikan. Südstaaten gedeiht, liefert einen gelben, dem Gelbholz ähnlichen Farbstoff. (Textile Colorist 53. 749—51. 778. Nov. 1931.) FRIEDEMANN.

C. D. Mell, *Die frühere Anwendung des gelben Farbstoffes in Helleborus*. *Coptis trifolia* bzw. *Helleborus trifolius* Linn., eine Krautart aus der Klasse der Ranunculaceen, liefert einen gelben Farbstoff; der Farbstoff wird aus den Wurzelstöcken der Pflanze gewonnen. (Textile Colorist 53. 754. 778. Nov. 1931.) FRIEDEMANN.

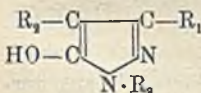
—, *Der Film-O-graph*. Der Film-O-graph (Hersteller: PARK EQUIPMENT Co., Philadelphia) ist eine einfache Vorr. zur Herst. von Filmen gleichmäßiger u. bekannter Dicke sowie zur Best. der Deckfähigkeit von Anstrichfarben. (Paint and Colour Record 1. 134. Drugs, Oils Paints 46. 273—74. Okt. 1931.) SCHEIFELE.

—, *Die Prüfung von Schwarz- und Weißfarben*. Best. von Farbton, Färbevermögen, Ölbedarf u. Konsistenz bei Schwarzpigmenten, sowie bei Carbonatbleiweiß u. Zinkweiß. (Farben-Ztg. 37. 339. 5/12. 1931.) SCHEIFELE.

Karl Centner, *Ölbedarf und Säurezahl*. Um den Einfluß der SZ. des Öles auf den Ölbedarf der Pigmente näher zu ermitteln, bestimmte Vf. den Ölbedarf von Zinkweiß, Titanweiß, Lithopone, Eisenoxydrot, Eisenoxydgelb, Sulfobleiweiß u. Carbonatbleiweiß in Anreibung mit schleimfreiem Leinöl von steigender SZ. Dabei wurde gefunden, daß der Ölbedarf der Pigmente mit zunehmender SZ. bis zur SZ. 5 des Leinöls geringer wird u. dann prakt. konstant bleibt bzw. mehr oder weniger ansteigt, was auf Seifenbildung zurückgeführt wird. Deshalb empfiehlt sich für die Best. des Ölbedarfs ein Leinöl mit der SZ. 5, da man nur mit einem solchen Öl vergleichbare Werte erhalten kann. (Farben-Ztg. 37. 340—41. 5/12. 1931.) SCHEIFELE.

G. Ostroshinskaja, *Ersatz der Titration von Zinnchlorür mit Jod durch Titration mit Dichromat bei der Azofarbstoffanalyse*. Bei der Azofarbstoffanalyse nach KNECHT kann der SnCl₂-Überschuß statt durch Jod durch Titration mit Dichromat nach der Rk.: $3\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 3\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden. Der überschüssige Dichromattropfen wird durch Abscheidung von J aus KJ u. Blaufärbung mit Stärke nachgewiesen. 0,5 g Azofarbstoff werden mit frisch gekochtem W. in einem Kolben abgespült, die Luft durch CO₂ verdrängt, 40 ccm HCl (1,19) u. 20—30 ccm 1/5-n. SnCl₂ zugesetzt u. mit Dichromat titriert. (Anilinfarbenind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlennost.] 1931. No. 1. 18—20.) SCHÖNFELD.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon bei Derby, *Herstellung von Bunttönen auf Celluloseestern und -äthern oder diese enthaltenden Stoffen*. dad. gek., daß man auf das Material vor oder nach dem Färben mit einem ätzbaren Farbstoff eine Ätzpaste aufdrückt, die ein geeignetes Ätzmittel, wie Zinkformaldehydsulfoxylat oder ein anderes Formaldehydsulfoxylat, Hydrosulfid oder Zinnchlorid, gegebenenfalls noch ein Quellungsmittel für die Cellulosederiv.,



u. einen Pyrazolonfarbstoff von nebenst. Formel enthält, worin bedeutet R₁ einen Alkylrest, vorzugsweise CH₃, R₂ einen arom. Rest mit einer oder mehreren Azogruppen, u. R₃ einen arom. Rest. Es sind beispielsweise angeführt die Farbstoffe,

die erhalten werden durch Kuppeln von 1-Phenyl-3-methyl-2-pyrazolon mit diazotiertem Anilin (gelb), p-Chloranilin (gelb), p-Aminophenol (goldgelb), p-Phenyldiamin (orange), p-Dimethylaminoanilin (rotorange), 2-Methoxy-5-methyl-1-aminobenzol (gelb), o-Methoxyaminobenzol (goldgelb), p-Acetylaminoanilin (goldorange), 4,4'-Diaminodiphenylmethan (goldgelb, Monoazofarbstoff), 4,4'-Diaminodiphenyl (goldorange, Monoazofarbstoff). Die Farbstoffe Anilin → 1-(5'-chlorphenyl)-3-methyl-2-pyrazolon, Anilin → 1-(4'-methoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon geben gelbe Effekte. (E. P. 346 751 vom 9/1. 1930, ausg. 14/5. 1931.) SCHEMDELS.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon bei Derby, *Verfahren zur Herstellung von Bunttönen auf Stoffen, die aus Celluloseestern oder -äthern bestehen oder diese enthalten*, dad. gek., daß man auf die Stoffe vor oder nach dem Färben mit ätzbaren Stoffen eine Paste aufbringt, die einen unreduzierten Farbstoff der Anthrachinonreihe, der Verwandtschaft für die Cellulosederiv. hat, u. ein saures neutrales oder bas. Stannosalz enthält, wie Stannochlorid, -acetat, -thiocyanat. Man

kann die Stannoverbb. auch in Verb. mit Thiocyanaten verwenden, wie in E. P. 342333 angegeben ist. Als Farbstoffe können verwendet werden *Mono-, Di- oder Polyaminoanthrachinone*, die auch im Kern oder in der Aminogruppe oder in beiden substituiert sein können. Zweckmäßig setzt man den Ätzpasten eine organ. Säure, wie Citronensäure u. *Quellungsmittel*, wie *Alkohole* u. *Phenole*, zu. Die Entw. der Ätzeffekte erfolgt in üblicher Weise. (E. P. 351 457 vom 20/3. 1930, ausg. 23/7. 1931.) SCHMEDES.

Nashua Mfg. Comp., New Hampshire, übert. von: **Richard S. Knowland**, Wollaston, und **Nathaniel Kosak**, Everett, Massachusetts, *Verfahren zum Färben mit Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man das Färbegut mit einer Küpe färbt, die als Alkali eine *quaternäre Ammoniumbase*, wie Tetramethylammoniumhydroxyd, enthält, dann aus dem Bade entfernt, abquetscht u. dann das Färbegut, das noch einen gewissen Prozentsatz der Küpe enthält, trocknet, wobei sich die quaternäre Base in flüchtige Komponenten zers., beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxyd in Methylalkohol u. Trimethylamin, u. dann in üblicher Weise fertig macht. Zus. der Küpe: 0,4 g Indanthrenblau GCD, 1,6 g Na-Hydrosulfit, 290,0 ccm *Tetramethylammoniumhydroxyd-Lsg.* enthaltend 15,7 g im Liter, auffüllen auf 600 ccm. (A. P. 1 805 098 vom 12/3. 1928, ausg. 12/5. 1931.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffpräparate zum Bedrucken von Baumwolle*, dad. gek., daß sie neben einem reduzierten oder nicht reduzierten Küpenfarbstoff ein *Aminoanthrachinon* oder ein noch sauerstoffhaltiges Red.-Prod. dieses Körpers allein oder in Mischung mit einander enthalten, gegebenenfalls zusammen mit *Oxyanthrachinonen* oder ihren sauerstoffhaltigen Red.-Prodd., wie sie in E. P. 349955 angegeben sind. Die Präparate können ferner enthalten hydrotrop. Stoffe u. die üblichen Verdickungsmittel, sowie *Harnstoff* oder *Dimethylsulfanilsaures Na.* Das Drucken mit den Druckpasten erfolgt in üblicher Weise. (E. P. 350 963 vom 17/3. 1930, ausg. 16/7. 1931.) SCHMEDES.

Kali-Chemie, Berlin, und **Wilhelm Lambrecht**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Celluloseesterkörperfarben*, dad. gek., daß als Träger in W. suspendierte Celluloseester dienen, auf die in bekannter Weise Farben ausgefällt werden oder die mit Teigfarben, d. h. solchen Farben, welche nach ihrer Herst. auf nassem Wege nicht in den trockenen Zustand übergeführt worden sind, innig vermischt werden. (D. R. P. 541 201 Kl. 22f vom 29/4. 1927, ausg. 7/1. 1932.) DREWS.

Joseph C. Heckman, Avalon, *Herstellung von Pigmenten*. Fe-Schlamm mit einem Geh. von ca. 81% Fe₂O₃ wird nach dem Behandeln mit H₂SO₄ u. NaCl calciniert u. zerkleinert. Das Endprod. zeichnet sich durch eine prächtige rote Färbung aus. (A. P. 1 837 709 vom 6/2. 1929, ausg. 22/12. 1931.) DREWS.

Viktor Szidon, Paris, *Herstellung von Zinkweiß aus Zinkrückständen*. Die Zinkrückstände werden gegebenenfalls nach Vorreinigung durch Waschen mit h. W. in Ggw. von zur Schlammbldg. ausreichenden Mengen von W. unter oxydierenden Bedingungen dest., wobei man stufenweise auf 1000° u. darüber erhitzt. Das Endprod. besteht aus ZnO u. nicht flüchtigen Verunreinigungen; es wird von letzteren durch Dest. getrennt. (E. P. 362 297 vom 1/4. 1931, ausg. 24/12. 1931. F. Prior. 18/12. 1930.) DREWS.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

J. Legros, *Pflanzenlack und seine Reinigung*. Durch Insektenstich aus verschiedenen Pflanzenarten ausfließende Harze. Stock- u. Schellack, ihre Gewinnung u. Reinigung in Siam u. Indien. Schemat. Zeichnungen des Raffinierofens u. der erforderlichen Werkzeuge. Eig. von Schellack u. Buttonlack, einer grobstückigeren Form von Schellack. (Int. Rev. Agricult. Monthly Bull. agricult. Science Practice 22. 341—44. Sept. 1931.) KÖNIG.

Stanislaw Krauze, *Untersuchungen über das polnische Terpentinöl*. In den niederen Fraktionen des Bialowiezer Terpentinöl wurde *d-* u. *racem. α-Pinen* nachgewiesen. 2-std. Kochen des Terpentinöles mit 3% H₂SO₄ (1:1) ändert kaum die Siedegrenzen u. Rotation; energ. wirkt H₂PO₄ unter Zerstörung des Drehungsvermögens. Längeres Erhitzen des Terpentinöles mit festem KOH zers. die leichteren, α-Pinen enthaltenden Fraktionen. Die Reinigung des Öles wird am zweckmäßigsten durch 1-std. Erhitzen mit Na vorgenommen. Zum *Nachweis von Kienöl* u. Terpentinöl eignet sich die Rk. mit *Ca-Hypophosphit*. Aus der Fraktion 152—170° konnten 13% *Terpinhydrat* erhalten werden. *Campher* wurde aus der bis 161° sd., mit Na gereinigten Fraktion über Bornylchlorid, Camphen, Isobornylester — Isoborneol u. Borneol — mit 17% Ausbeute

erhalten. In den höheren Fraktionen (160—167°) konnte nach Sättigen mit HCl bei 0° *Bornylchlorid* (F. 132°) nachgewiesen werden. Nach Kondensation mit Tetrachlorphthalsäure ergab die gleiche Fraktion *Borneol* (Kp. 203°). Außerdem wurden Δ^4 - u. Δ^3 -Caren nachgewiesen. (Roczniki Farmacji 9. 1—50. 1931. Warschau, Univ.) SCHÖNF.

Arthur R. Hitch, *Terpentinegehalt verschiedener Sorten von Destillationsharzen*. (Vgl. C. 1932. I. 750.) Analysenmethode. Ergebnisse (Tabelle): Große Verschiedenheit im Terpentinegeh. bei Handelsharzen (hell, mittel, dunkel) gleicher u. verschiedener Sorte. Im Durchschnitt zeigt sich eine merkliche Zunahme des Terpentinegeh. im Harze von hell nach dunkel. (Ind. engin. Chem. 23. 1275. Nov. 1931. Savannah.) KÖNIG.

Arthur R. Hitch, *Minderung von Harzen beim Erhitzen an der Luft*. Arbeitsweisen in 3 Verff. Ergebnisse aus erhitzten Harzen mit Tabelle. Verschiedene Arten heller Harze gaben beim Erhitzen auf 130 u. 175° Verluste von einigen Graden, ein amerikan. Harz mit höherem Terpentinegeh. hatte einen besonders hohen Verlust. Dest. Harze gaben im allgemeinen den größten Verlust. Dunklere Harze hatten geringsten Verlust. Französ. Harze zeigten gleiches Verh. wie die gleichstufigen amerikan. (Ind. engin. Chem. 23. 1276—77. Nov. 1931. Savannah.) KÖNIG.

J. Ranedo und M. a Luz Navarro, *Über das Vorkommen der Pinabietinsäure im Canadabalsam*. Bei der Unters. von Canadabalsam isolierten Vff. aus der Fraktion vom Kp.₅₅ 250—300° eine kristallisierte Verb. (F. 176—177°), ident. mit der von ASCHAN (C. 1921. III. 1417) aus Kiefernöl isolierten Pinabietinsäure. JZ. u. H₂-Aufnahme bei der katalyt. Hydrierung beweisen die Ggw. von zwei Doppelbindungen. Die katalyt. Hydrierung in Eisessig liefert eine farblose, kristallisierte Verb. vom F. 161—162°, die keine Farbkr. mit Essigsäureanhydrid u. H₂SO₄ mehr gibt. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 426—30. 1931.) WILLSTAEDT.

Herbert Hoenele, *Kondensationsharze*. (Paint and Colour Record 1. 110—16. 142—47. Okt. 1931.) SCHEIFELE.

H. Bennett, *Neue synthetische Produkte*. (Paint and Colour Record 1. 124. Sept. 1931. — C. 1931. II. 1500.) SCHEIFELE.

Arthur J. Norton, *Synthetische Harzüberzüge*. (Paint and Colour Record 1. 126 bis 127. Sept. 1931. — C. 1932. I. 457.) SCHEIFELE.

Adolf Mann, *Über Glycerin-Phthalsäureharze und Lacke*. Besprechung der einschlägigen Literatur. (Farbe u. Lack 1931. 523—24. 19/11.) SCHEIFELE.

F. Wachholtz, F. Wilborn und C. Finck, *Grundsätzliches zur Untersuchung von Lackwolle*. Ausgehend von den modernen Erkenntnissen der reinen Cellulose u. der Molkohäsion versuchen Vff. das Verh. der nitrirten Cellulose u. der aus ihr hergestellten Filme zu erklären. Berechtigung der Bewertung der Lackwollen auf Grund der Filmprüfung durch Dehnungs- u. Belastungsverss. Fällungskurven u. an jungen labilen Filmen mit verschiedenen Wollen (besonders solchen von 1/2"-Typus) angestellte Verss. stützen die theoret. Ausführungen. (Farben-Ztg. 37. 514—16. 550—51. 582—84. 23/1. 1932. Berlin, Inst. f. Lackforschung.) WILBORN.

Oscar Braun, *Haltbarkeitsversuche mit Nitrocelluloselacken*. Verss. mit Nitrocelluloselacken aus Wollen verschiedener Herkunft. Ausgeprobte Weichmacher im geeigneten Verhältnis. Striche auf entrostetem u. fettfreiem Eisenblech, die vom Nov. 1930 bis Juni 1931 bewettet wurden. Die verschiedene Haltbarkeit war vom Farbton der Lackierung beeinflusst; Vorteile gegenüber manchen Öllacken. (Farben-Chemiker 3. 10. Jan. 1932. Stuttgart.) KÖNIG.

Willy Hacker, *Politur- und Hartmatlacke*. Verschiedene Herst.-Verff. (Seifen-Fachblatt 4. 17—18. Jan. 1932.) WILBORN.

—, *Sternchenbildungen bei Fenster-Kuvertlacken*. Ursachen u. Vermeidung. (Farbe u. Lack 1931. 535. 25/11.) SCHEIFELE.

A. W. C. Harrison, *Fettsäuren in Firnissen und trocknenden Ölen*. Verh. gesätt. u. ungesätt. fetter Komponenten in Firnissen u. trocknenden Ölen. Tabelle über F., SZ. u. Zus. von Fettsäuren. Nähere Beschreibung der vorgenommenen Verss. mit den photograph. Abbildungen der Verss.-Proben u. den Tabellen über das Aussehen, den Bleigeh. u. die SZ. direkt u. nach der Lagerung. (Paint Manufacture 1. 241—42. 2. 5—8. Jan. 1932.) KÖNIG.

Xenia Winter, Frankreich, *Schützen von Metall, Holz, Glas usw. gegen den Angriff von Säuren, Alkalien o. dgl.* Die zu schützenden Stoffe werden mit einer oder mit mehreren Schichten von hinterind. Lack, erhalten aus *Rhus Vernicifera*, überzogen. (F. P. 714 873 vom 18/3. 1931, ausg. 21/11. 1931.) DREWS.

Alfred Harry Huddart, England, *Verfahren zum Überziehen von Bauholz mit Celluloselacken* durch oberflächliches Erhitzen des Bauholzes auf 200—240°, Abkühlen, Überstreichen mit einem Porenfüller aus CaSO_4 in Harzöllack oder in W. oder einem Porenfüller aus Natriumsilicat. Nach dem Trocknen wird geschliffen u. der Celluloselack aufgebracht. (E. P. 361 634 vom 3/12. 1930, Auszug veröff. 17/12. 1931.) BRAUNS.

Bakelite Corp., New York, V. St. A., *Preßkörper* aus härtbaren Harzen, z. B. Phenolharzen u. faserigen Füllstoffen, gek. durch einen Geh. an Fasern, die so lang sind, daß sie übereinandergreifen, z. B. 1—1½ Zoll lang u. so steif sind, daß sie sich nicht verknoten u. verwickeln, z. B. langen *Sisal*-, *Manila*-, *Jute*- oder *Hanf*fasern. Man kann auch lange weiche Fasern verwenden, die durch Spinnen oder Drehen steif gemacht sind, z. B. Fäden, Schnüre usw. Die Preßkörper sind mechan. außerordentlich widerstandsfähig. (E. P. 353 070 vom 17/4. 1930, ausg. 13/8. 1931.) SARRE.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

E. O. Dieterich und **J. M. Davies**, *Das „Anbrennen“ und andere Plastizitätsveränderungen von Kautschukmischungen bei höheren Temperaturen*. Mit Hilfe des GOODRICH-Plastometers werden die Anfangsstadien der Vulkanisation bei einer Reihe von spezif. charakterisierten, unvulkanisierten Kautschukmischungen im Sinne der Plastizitätsverminderung bei bestimmten Raumtemp. unter Variation der physikal. Vers.-Bedingungen bestimmt, um an Hand der so ermittelten Daten die günstigsten Zeit- u. Temp.-Momente bei den einzelnen Verarbeitungsstadien festzulegen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 297—300. 15/7. 1931.) FROMANDI.

H. P. Stevens und **W. H. Stevens**, *Die Natur der Vulkanisation*. IV. (Vgl. C. 1929. I. 2591.) Vulkanisate, die bei 100° mit verschiedenen Ultrabeschleunigern mit oder ohne ZnO hergestellt wurden, enthalten „gebundenen S“ im Überschuß. Extraktion mit $\text{HCl}\cdot\text{Ä}$. ergibt einen Teil des „gebundenen S“. Die Anwesenheit von Eiweiß- u. Serumstoffen ergibt bei niedrigen Temp. keinen Unterschied der Vulkanisation. Ein Teil des „gebundenen S“ muß von H-Substitution herrühren. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 55—59. 1929.) ALBU.

H. P. Stevens und **W. H. Stevens**, *Die Natur der Vulkanisation*. IV. (Fortsetzung.) Die Extraktion der Vulkanisate mit $\text{HCl}\cdot\text{Ä}$. (vgl. vorst. Ref.) ergibt eine geringe Zers. der Sulfide. Trotzdem finden Vff. stets mehr gebundenen S als der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$ entspricht, u. dieses Verhältnis (47% S) kann nur durch niedrige Vulkanisationstemp. u. niedrigen S-Geh. innegehalten werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 397—98. 16/10. 1931.) ALBU.

K. Kojima und **I. Nagai**, *Versuche zur gemeinsamen Wirkung organischer Beschleuniger bei der Vulkanisation*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1363.) Die Mischungen von Mercaptobenzthiazol u. Methylamin zeigen im F.-Röhrchen die Bldg. eines Eutektikums. Vulkanisationsverss. mit den einzelnen Beschleunigern, dem Eutektikum u. einem willkürlichen Gemisch bei 70 u. 100° für 150 Min. ergaben bei Verwendung des Eutektikums keine Verbrennung u. beste Beschleunigung, schon bessere Beschleunigung bei den Gemischen gegenüber den Komponenten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 308 B—09 B. Sept. 1931. Tokyo, Elektrotechn. Lab.) ALBU.

W. J. S. Naunton und **F. J. Siddle**, *Die Verwendung synthetischer Harze in der Kautschukindustrie*. Formaldehyd-Phenolkondensationsprodd. u. Glyptale werden dem Kautschuk zugesetzt oder auch als alkal. Lsg. mit Latex gemeinsam gefällt. (India Rubber Journ. 82. 535—38. 561—63. Rev. gén. Caoutchouc 8. Sond.-Nr. 151—58. Okt. 1931.) ALBU.

L. Graffe, *Die beschleunigte Alterung von Kautschuk im Licht der Quecksilberdampflampe*. Die den Kautschuk beeinflussende Strahlung liegt zwischen 3030 u. 3600 Å. Bestrahlter Kautschuk verliert zunächst an Gewicht (Feuchtigkeit, die nicht schädlich ist, sondern konserviert), dann folgt eine Gewichtsvermehrung, proportional hierzu eine Vermehrung des acet. Anteiles. (Caoutchouc et Guttapercha 28. 15 714—18. 15/10. 1931.) ALBU.

George J. Albertoni, *Neue autographische Maschine zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften von Kautschuk*. Vff. beschreibt eine neue Maschine zur Prüfung der Zugfestigkeitseigg. von stark deformierbaren Materialien, wie z. B. Kautschuk, die mit einer Apparatur zur Aufzeichnung der Zugdehnung versehen ist, bei der sich der Dehnungsgrad als eine Funktion der Differenz der Auseinanderbewegung zweier unabhängig voneinander beweglicher Zeiger darstellt, die die jeweiligen Endmarken der

Meßlänge u. ihren Verlauf bei der Dehnungsmessung festlegen. Die Maschine besitzt ferner u. a. Vorrichtungen, um Querschnittsveränderungen der hanfeltförmigen Probekörper zu korrigieren. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 236—39. 15/7. 1931.) FROM.

S. D. Gehman und J. S. Ward, *Ein Mikroturbidimeter zur Bestimmung des Kautschukgehalts von Latex*. Zur Best. des Kautschukgeh. von Latex arbeiteten Vff. ein Mikroturbidimeter aus; der Trübungsgrad von Latex als Funktion der volumetr. Anzahl u. der Teilchengröße der Kautschukpartikelchen stellt ein gutes Kriterium für diese Best.-Methode dar, die relativ schnell u. mit einer Fehlergrenze von $\pm 1\%$ bei einem 35% ig. Latex arbeitet. Über die Einzelheiten der Vers.-Methodik u. ihrer Auswertung s. Original. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 300—304. 15/7. 1931.) FROMANDI.

George H. Stevens, Newark, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet *Monoaryl-*, insbesondere *Monophenylguanidin*. Es soll bei Vulkanisationstemp. zerfallen in NH_3 u. $\text{CNH:N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Monophenylcyanamid, das sich in Ggw. von NH_3 mit anderen Zersetzungsprodd. zu Triphenyldicarbimid, Tetraphenylmelamin, mit Anilin zu Diphenylguanidin u. mit letzterem zu Triphenylbiguanid umsetzt, sowie selbst zu höher schmelzenden Prodd. polymerisiert. (A. P. 1 831 932 vom 12/4. 1928, ausg. 17/11. 1931.) PANKOW.

Office Général des Spécialités Automobiles, La Garenne-Colombes, Frankreich, *Heizgemisch und Vorrichtung für automatische Vulkanisation*. Um die Hitzewirkg. beim Vulkanisieren von Schläuchen u. Reifen zu unterstützen, wird mit einer Wanne gearbeitet, die ein vollkommen verbrennendes Gemisch von *Trioxymethylen* in alkoh. *Kolophonium*slg. oder wss. Gummi arabicum (Fischleim) u. eine Zündmischung von Holzkohle u. KClO_3 in alkoh. Kolophoniumslg. enthält. Die Wanne wird mit einem Stempel, der gleichzeitig zur Regulierung der Flammen dient, gegen den zu vulkanisierenden Körper u. ein Profil gepreßt. Weitere Einzelheiten der Vorr. werden an Hand von Zeichnungen erläutert. (E. P. 360 586 vom 27/9. 1930, ausg. 3/12. 1931. F. Prior. 30/9. 1929.) ENGEROFF.

Avon India Rubber Co., Ltd., Melksham, und Frank Lewis White, Lynwood, *Kautschukmischungen für Ballhüllen* aus 25—35% Kautschuk, 0—40% China Clay, Ruß oder MgCO_3 , u. 15—30% Regenerat, evtl. unter Zusatz von Farbstoff unter Verwendung von Wollfasern oder Baumwoll- oder Wollgewebe als Unterlage. (E. P. 358 975 vom 10/7. 1930, ausg. 12/11. 1931.) PANKOW.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: Willem Pieter ter Horst, New Jersey, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. (Vgl. auch A. P. 1 807 355; C. 1931. II. 1774.) Man verwendet ein *Rk.-Prod.* aus einem *Keton* u. einem *aromat. Amin*, einer Aminverb. oder einem Deriv., wie die Additionsverb. mit Naphthol. — 1. *Rk.-Prodd.* von *Ketonen* mit *aromat. Amin*verb. sind: *Aceton-Anilin*, *-phenylhydrazin*, *-p,p'-Diaminodiphenylmethan*, *-Diphenylamin*, *-Diphenylformamidin*, *-Phenyl-β-naphthylamin*, *-α-Naphthylamin*, *-Triphenylmelamin*, *-di-o-tolylguanidin*, *-diphenylguanidin*, *-p,p'-di-(naphthylamino)-diphenylmethan*, *-monomethylanilin*, *-o-tolylbiguanid*, *-diphenyldiaminoäthan*, das Acetongemisch von *β-Naphthol* oder *Phenol* u. *Anilin*, *Monochloracetonanilin*, *Mesityloxid*, *Diacetonalkohol*, *Acetonphenol*, *Cyclohexanon*, *Tetramethylamidobenzophenon*, *HCHO-Acetonkondensationsprod.* *Anilin*, *Mesityloxid-Phenyl-β-naphthylamin*, *Methyläthylketon*, *Äthylidenaceton-p,p'-diaminodiphenylmethan*. — Man erhitzt 1 Mol Anilin u. 1—4 Mol Aceton mit etwas J 40 Stdn. unter Druck auf 170°, reinigt das Prod. durch W.-Dampf u. gewöhnliche bzw. Vakuumdest. Öl. Kp._6 110—180°. Man erhält vermutlich Verb. der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$. — 2. *Deriv.* der Verb. nach 1. wie die *Rk.-Prodd.* mit S, CS_2 , *Schwefelchloriden* u. *Polysulfiden*, die *Nitrosoderiv.* z. B. des *Rk.-Prod.* aus Aceton u. Diphenylamin; auch das *HCOOH-Rk.-Prod.* eines Ketonamins. — Man mischt z. B. 70 g 85%ig. HCOOH u. 96 g Acetondiphenylamin u. hält 6 Stdn. bei 60°, worauf neutralisiert u. mit Bzl. extrahiert wird. Dunkles Öl. — 3. *Additionsprodd.* von *Naphtholen* an *Ketonaminkondensationsprodd.*, wie z. B. von Naphthol an Acetonanilin, an Aceton-p,p'-Diaminodiphenylmethan oder an Chloracetanilin. Statt Naphthol kann man auch *Dioxynaphthalin*, z. B. 1-, 5-Dioxynaphthalin oder *Methylendi-β-naphthol* verwenden. — Man erhitzt 20 g Naphthol u. 20 g Acetondiphenylamin 50 Min. auf 80°. — 4. *Aldehydderiv.* von Ketonaminen, wie das *Rk.-Prod.* von HCHO mit Aceton oder Chloracetanilin. — Man vermischt 100 g Acetondiphenylamin, 20 g wss. 37%ig. HCHO u. 2 Tropfen HCl u. hält 15 Min. auf 50—55°.

erhitzt bis zur Entfernung des W. u. erhält ein dunkles Pulver, F. 40—50°. — Statt der genannten Ketone kann man auch folgende verwenden: *Phoron*, *Diäthylketon*, *Benzo*, *Acetophenon*, *Dichlor*, *Aldol*, *Allyl*, *Benzal*, *Acetyl*, *Acetonyl*, *Säbicylaldehyd*, *Furfuralacetone*, *Diacyetyl*. Statt der verwendeten Amine können auch folgende angewandt werden: *Monochlor*, *p*-Aminobenzylanilin, *o*-, *m*-, *p*-Toluidin, *Xylidine*, α -, β -, *Dinaphthylamin*, *Aminodiphenyl*, *asymm. Diphenylhydrazin*, *Diaminodiphenyl-sulfide* oder *-polysulfide*, *Diaminodinaphthylsulfide*, *Dinaphthyl*-, *Ditolyldiamino-äthan*, *p*-Amino-*p'*-*Naphthylaminodiphenylmethan*, *p,p'*-*Diaminodiphenyl*-, *p,p'*-*Dinaphthylaminodiphenyl-dimethylmethan*, *Phenyl-naphthyl*-, *Phenyl-o-tolylguanidin*, *Di-o-tolylbiguanidin*, *Mono*-, *Diphenylbiguanid*, *Diphenylacetamidin*. (E. P. 359 773 vom 29/11. 1930, ausg. 19/11. 1931. A. Prior. 4/12. 1929. F. P. 706 986 vom 3/12. 1930, ausg. 1/7. 1931. A. Prior. 4/12. 1929.)

PANKOW.

N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine, Kaarsen en Chemische Producten, Gouda, *Herstellung von Faktis*. Aus den polymerisierten oder oxydierten fetten Ölen wird die entstandene Fettsäure durch Abdest., Extrahieren oder Neutralisieren entfernt, danach vulkanisiert u. das Vulkanisat unter Zusatz von Füllstoffen u. Beschleunigern mit Kautschuk vermischt u. vulkanisiert. (Holl. P. 25 124 vom 19/7. 1929, ausg. 15/10. 1931.)

PANKOW.

N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine, Kaarsen en Chemische Producten, Gouda, *Herstellung von Faktis*. Die fetten Öle werden unter Vermeidung der Oxydation polymerisiert u. unter Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen von S u. evtl. Füllstoffen vulkanisiert. (Holl. P. 25 084 vom 24/1. 1929, ausg. 15/10. 1931.)

PANKOW.

[russ.] A. G. Konstantinowa u. E. I. Schereschewskaja, Kautschukträger im Nordkaukasus. Rostow: „Sew. Kawkas“ 1931. (48 S.) Rbl. 0.50.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Ant. Rejthárek, *Der Oxford Prozeß in der Zuckerfabrikpraxis*. Vf. kommt auf Grund eigener prakt. Erfahrungen mit Oxford-Schnitzeln zu dem Resultat, daß die Verarbeitung getrockneter Schnitzeln in einer gewöhnlichen Zuckerfabrik sich chem.-technolog. viel schwieriger gestaltet, als diejenige frischer Rüben. Es werden Anregungen zur Verbesserung des Prozesses gegeben. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 197—202. 18/12. 1931.)

TAEGENER.

Vl. Stanek, *Über die Verwendung von Natriumbisulfid zur Saftschwefelung*. Die Acidität des techn. Natriumbisulfites läßt sich mit Vorteil zur teilweisen Herabsetzung der Alkalität u. hauptsächlich der Farbe von Dünnsäften sowie bei genügender Alkalität der Säfte auch zu deren Entkalkung benutzen. Das dem Dünnsafte zugesetzte Bisulfid verhütet auch sehr wirksam die Saftverfärbung bei der Verdampfung. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 142—44. 13/11. 1931.)

TAEGENER.

J. Vašátko, *Scheidung des Rübensaftes mit verringerter Kalkgabe*. Beschreibung der theoret. Grundlagen des Scheidungsverf. nach DEDĚK. Nach dem neuen Verf. wird die Kalkmilch aus dem Meßgefäß im voraus in mit Ruhrwerk versehene Behälter eingelassen, welche über den Malaxeuren stehen, aus denen sie in genau reguliertem Strom in den auf 90—95° angewärmten Saft eingeführt wird. Die Regulierung muß zur Erreichung des Koagulationsmaximums derart angeordnet sein, daß ca. 0,3—0,5% Kalk binnen ungefähr 15 Min. in den Saft gelangen, worauf der Zufluß der Kalkmilch erhöht werden kann, zum Schluß kann der restliche Kalk eventl. auf einmal hinzugefügt werden. Die Scheidung dürfte etwa 20 Min. beanspruchen. Bei Trockenscheidung mittels Stückkalk wird der Kalk im ersten Arbeitsstadium dem Saft portionsweise zugefügt, worauf nach Erreichung bzw. kleiner Überschreitung des Vorscheidungsoptimums der Kalkrest auf einmal hineingebracht werden kann. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 117—20. 6/11. 1931.)

TAEGENER.

J. Vondrak, *Der Einfluß der Scheidung auf die Filtration des aussaturierten Saftes*. (Sucrerie Belge 51. 122—31. 1/12. 1931. — C. 1932. I. 301.)

TAEGENER.

L. Dostál, *Saturationsstudien. IV. Einfluß der Endalkalität der I. Saturation und der Art der Scheidung auf die Filtrierfähigkeit*. (III. vgl. C. 1931. II. 3054.) Vf. studierte den Einfluß der Endalkalität u. der Art der Scheidung auf die Filtrationsfähigkeiten der Säfte. Dabei ergab sich eine prakt. lineare Beziehung zwischen der Gesamtalkalität des unfiltrierten Saftes u. der Filtrationsgeschwindigkeit, d. h. letztere ist direkt proportional der Gesamtalkalität des unfiltrierten Saftes. Oberhalb der

Gesamtalkalität von ca. 0,420 resp. der Filtratalkalität von 0,13 ändert sich jedoch die Filtrationsgeschwindigkeit viel langsamer als bei niedrigen Alkalitäten. Die zur kalten Scheidung angewendeten steigenden Mengen von CaO (0,1—0,5) setzen die Filtrationsgeschwindigkeit um einen fast konstanten Wert herab. Der Einfluß der Endalkalität der 1. Saturation scheint dabei von der Scheidungsart unabhängig zu sein. — Auch die Aussüßungsdauer ist nicht gleich, sondern wird durch die Filtrationsdauer verlängert. Es bleibt um so mehr Zucker im Schlamm zurück, je weniger CaO bei der Vorseidung benutzt wurde. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 169—76. 27/11. 1931.)

TAEGENER.

H. Claassen, *Über einige Vorgänge bei der Saturation des geschiedenen Saftes, insbesondere über die Bildung des kohlen-sauren Kalkes*. Erweiterung auf einen Vortrag von ZSCHEYE (Dtsch. Zuckerind. 1931. 1103). — Es ist nicht richtig, daß ungel. Kalk von der CO₂ nicht angegriffen wird. In der Kalkmilch u. ebenso im geschiedenen Saft ist der ungel. Kalk in kolloidalem Zustand vorhanden. Es steht außer Zweifel, daß die kolloidalen oder feindispersen CaO-Teilchen unmittelbar, also ohne vorher in Lsg. zu gehen, in Teilchen CaCO₃ übergeführt werden können u. daß sie teilweise auch bei der Saturation des geschiedenen Saftes unmittelbar in CaCO₃ übergeführt werden. Durch die Überführung in CaCO₃ wird das ganze Gefüge der CaO-Teile geändert. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die mittelbar aus CaO-Teilchen gebildeten CaCO₃-Teilchen sogar eine im Verhältnis zu ihrem Gewicht größere Oberfläche haben u. daher auch noch besser adsorbierend wirken. Kohlensaurer Kalk in fein verteiltem Zustand, auch wenn er nicht im Saft ausgefällt wird, adsorbiert immer. Man muß annehmen, daß bei längerer Dauer der Saturation der kohlen-saure Kalk Nichtzuckerstoffe vollständig aus der übersättigten Lsg. ausfallen muß. (Dtsch. Zuckerind. 56. 1145—46. 1931.)

TAEGENER.

L. Dostál, *Studien der Saturationsverfahren mit Rückführung des Schlammsaftes*. I. Allgemeiner Teil. II. Einfluß der Berührung des Saftes mit Kalk nach der Saturation. Vf. konnte bessere Filtrierbarkeit der nach der Saturation gerührten Säfte (STANĚK) u. leichtere Aussüßung des Saturations-schlammes feststellen. Die gefundenen Reinheiten der gerührten Säfte waren nur wenig höher als bei ungerührten Säften (DEDEK). Aus den Verss. kann geschlossen werden, daß die Besserung der Filtrierbarkeit des Saftes von der 1. Saturation u. der Dünnsaftfarbe z. T. durch die längere Berührungsdauer dieser Säfte mit dem Saturations-schlamm bewirkt werden konnte. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 177—85. 4/12. 1931.)

TAEGENER.

L. Dostál, *Studien der Saturationsverfahren mit Rückführung des Schlammsaftes*. III. Vergleich der gewöhnlichen Saturation mit dem PŠENIČKA-Verfahren. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. verfolgt den Unterschied zwischen der gewöhnlichen Saturation u. der nach PŠENIČKA (C. 1919. II. 674) mit Schlammsaft-rücknahme u. zwar in Parallelverss. mit frischem Diffusionssaft u. einer Serie von Saturationen mit ein u. demselben konservierten Diffusionssaft. Dabei zeigte sich, daß das Verf. nach PŠENIČKA durch erhöhte Filtrationsgeschwindigkeit, etwas leichtere Schlammaussüßung u. größere Lichtheit des Dünnsaftes gekennzeichnet ist, während Reinheit, Stickstoff u. Aschen-geh. in beiden Fällen prakt. gleich waren. Die erhöhte Filtrationsgeschwindigkeit u. lichtere Farbe des Dünnsaftes können daher als unstrittig nachgewiesener Einfluß des Saturationsverf. nach PŠENIČKA gegenüber der gewöhnlichen Saturationsmethode betrachtet werden. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 189—93. 11/12. 1931.)

TAEGENER.

C. F. Walton jr. und **C. A. Fort**, *Mannit und Dextran in der Gallerte von Melassen aus Säften von gefrorenem und entartetem Zuckerrohr*. Die winzig ausgebildeten Kristalle, die bemerkbar sind in dickeren Melassen, welche aus Saft von minderwertiger Rohqualität bei der Verarbeitung entstehen, sind als d-Mannitol festgestellt worden. Vff. sind zu der Annahme geführt worden, daß dieses Fermentationsprod. weitgehend verantwortlich gemacht werden muß für das Gelicieren solcher Melassen. Bei der schleimigen Gärung der Melassen macht sich eine starke Reduktionswrkg. auf den Rohsaft geltend, wobei als Folge dieser Red. zahlreiche Desoxydationsprodd., hauptsächlich d-Mannitol u. Dextran gebildet werden. Diese Melassen enthalten demnach einen anormal hohen Prozentsatz von rechtsdrehenden Gummiarten. — Vff. beschreiben die Methoden der Trennung von Melassen, die Eig. des d-Mannitols u. der Gummistoffe u. erörtern die Wrkgg. dieser Substanzen auf den Gang der Zuckerfabrikation. (Ind. engin. Chem. 23. 1295—97. Nov. 1931.)

TAEGENER.

Chem.-Electric Engineering Corp., N. Y., übert. von: **Shirley L. Ames**, Pasadena, Calif., und **Leonard Day**, New York, *Herstellung von Zucker in mikroskopisch feiner Form* durch Versprühen einer Zuckerlsg. in einen trocknenden Luftstrom von großem Überschuß. Das erhaltene Pulver wird erhitzt, bis eine glasige M. erhalten wird, die dann zu großer Feinheit vermahlen wird. (A. P. 1 826 701 vom 9/4. 1924, ausg. 13/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

M. Fischls Söhne, Wien, und **Franz Rosenberg**, Limmersach b. Klagenfurt, *Verfahren zum Reinigen von Zuckersirupen, insbesondere von Melasse, Holzzuckersirup und Sulfitablauge*, für die Zwecke der Spiritus- oder Preßhefefabrikation durch Behandlung mit Adsorbentien, dad. gek., daß die Sirupe oder sirupartigen kohlenhydrathalt. Ausgangsstoffe unverdünnt oder bis zu einer D. von 30° Bé verdünnt, vorzugsweise ohne Zufuhr von Wärme, mit Adsorbentien behandelt u. erst vor der Filtration, Dekantation, Zentrifugierung od. dgl. auf die für diesen Arbeitsgang zweckmäßige Verdünnung gebracht werden. Die in unverdünntem oder wenig verd. Zustand mit Adsorbentien zusammengebrachte Melasse wird hernach in Ggw. von Adsorbentien in saurer Lsg. gelüftet. Die gereinigte, verd. Lsg. wird durch Einw. von oxydierend wirkenden Zusatzstoffen, wie Ozon, Peroxyde oder Hypochlorite, zweckmäßig unter fortgesetzter Lüftung, sterilisiert. Dazu eine Abb. (Oe. P. 125 965 vom 14/3. 1930, ausg. 28/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Leonhard Pink, Berlin, *Gewinnung von Zucker aus Holz* oder anderem cellulosehaltigem Material, zunächst durch starke Hitzebehandlung vor der darauffolgenden Hydrolyse mit einer verd. Säure. (Can. P. 286 424 vom 30/12. 1926, ausg. 15/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

Fernando Moreu Diaz, Spanien, *Extraktion von Zuckersaft aus Zuckerrohr und Abtrennung der Bagasse in Form von Cellulose*. An Hand einer Zeichnung wird das Verf. u. die Wirkungsweise der Einrichtung beschrieben. (F. P. 716 341 vom 30/4. 1931, ausg. 18/12. 1931. Span. Prior. 7/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Staiger, *Über die geschichtliche Entwicklung der Selbstverzuckerung bei Roggen.* (Ztschr. Spiritusind. 54. 297. 26/11. 1931. — C. 1932. I. 303.) GROSZFELD.

Staiger, *Roggen mit hohem Eiweißgehalt für die Kornbrennerei.* (Dtsch. Destillateur-Ztg. 52. 639—40. 8/12. 1931. — C. 1932. I. 303.) GROSZFELD.

Zoltán Sándor, *Die künstliche Alterung von Spirituosen mittels Katalysatoren.* Es wurde das künstliche Altern von 10 verschiedenen Branntweinen mit 12 Metall-oxyden als Katalysatoren versucht. Verunreinigungskoeffizient, Summe von Alkohol + Ester, Menge der höheren Alkohole verringerten, Gesamt- u. wirklicher Oxydationskoeffizient erhöhten sich. Den besten Erfolg betreffs Geschmack ergaben (in Reihenfolge ihrer Wirksamkeit) die Oxyde des Pb, Cu, Ni, Mo, Co, Ti u. Si. (Mezőgazdasági Kutatások 4. 468—81. Dez. 1931. Budapest, Techn. Hochsch.) SAILER.

J. Kříženecký, *Untersuchungen über den Vitaminwert der Gärungssessige und künstlichen Essenzessige.* (Vgl. C. 1931. II. 924.) (Dtsch. Essigind. 36. 3. 1/1. 1932. Brünn.) GROSZFELD.

¶ **Fred. W. Freise**, *Herstellung von Speiseessig aus Abfallbananen.* Beschreibung der Verarbeitung, die zu einem Essig von D. 1,015—1,018 führte. Bei unreifen Früchten entsteht infolge Ggw. von Salicylsäure bald Gärungsstillstand, bei überreifen bildet sich CH₃OH aus dem Fruchtpektin. (Dtsch. Essigind. 36. 2—3. 1/1. 1932. Rio de Janeiro.) GROSZFELD.

Wüstenfeld, *Außerbetriebsetzung von Essigbildnern.* Prakt. Angaben zur Vermeidung von Apparatschäden u. Essigverlusten. Einzelheiten im Original. (Dtsch. Essigind. 36. 17—18. 15/1. 1932.) GROSZFELD.

H. Wüstenfeld und **K. Kreipe**, *Eine Überoxydation und deren Behebung.* Eine durch Infektion bedingte leichte Überoxydation in einem Essigbildner kam in einem Rückgang der Säureprocente u. einer wesentlich ungünstigeren Ausbeute zum Ausdruck. Die Überoxydation zeigte eine gewisse Konstanz bei nur allmählicher Verschlechterung der Konz. des Ablaufes. Der CO₂-Geh. der Abgase war anormal. Beseitigung des Mißstandes durch hochprozentige Betriebsweise. (Dtsch. Essigind. 35. 385—87. 4/12. 1931. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

E. Charles, *Betriebsanalyse des Eisessigs.* Ausführlicher Analysegang. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 14. 5—13. 15/1. 1932. Clamecy, Soc. d. Prod. Chim.) GD.

B. Lampe, *Vergleichslösung für die Barbelsche Probe*. Hinweis auf eine hell-lachsfarbene vom INST. F. GÄRUNGSGEWERBE in Berlin N, Secstr. 15, zu beziehende Vergleichslsg. zur Beurteilung des Endpunktes der Rk. (Brennerei-Ztg. 48. 206. Ztschr. Spiritusind. 54. 319—20. 16/12. 1931.) GROSZFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Leo Schlecht** und **Hans Roetger**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung eines Denaturierungsmittels für Alkohol* durch katalyt. Kondensation von Acetylen mit NH_3 bei 350° , wobei Acetonitril, Pyridin u. dessen Homologe erhalten werden. Dieses Gemisch wird vereinigt mit geringen Mengen einer unterhalb 150° sd. Fraktion, die bei dem Überleiten von C_2H_2 u. H_2 bei 350° über Pyrit u. S-haltige heterocycl. Verbb. erhalten wird. Mehrere Beispiele erläutern die Herst.-Weise. (A. P. 1 836 731 vom 11/10. 1928, ausg. 15/12. 1931. D. Prior. 2/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Willy Eiselen, Deutschland, *Herstellung einer haltbaren Hefe* durch Zusatz von *Pektin*. (F. P. 713 765 vom 24/3. 1931, ausg. 2/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

Lucien Joseph Heuclin, Frankreich, *Gewinnung von reinem Alkohol* aus Gärungsalkohol oder alkoh. Gärungsfl. durch Dest. unter Zusatz von Al, das unter Zusatz von Säuren, Alkali- oder Erdalkalioxyden H_2 entwickelt, wodurch die Aldehyde reduziert u. eine Oxydation zu Carbonsäuren resp. eine Esterbdg. vermieden wird. (F. P. 713 661 vom 23/3. 1931, ausg. 31/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Aktieselskabet de Forenede Bryggerier, Dänemark, *Erzeugung eines beständigen Schaumes auf Bier*. Während oder nach dem Eingießen des Bieres wird CO_2 in Form feiner Blasen, z. B. unter Zuleiten der CO_2 durch einen porösen Zylinder, zugeführt. Zweckmäßig wird beim Öffnen des Zapfhahnes gleichzeitig CO_2 mit dem Bier aus- geschenkt. (F. P. 716 894 vom 11/5. 1931, ausg. 29/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Nobu Hayashi, Japan, *Herstellung von Apfelwein* mit hohem Bouquet. Vor der alkoh. Gärung wird der Saft mit CO_2 gesätt., wodurch die Bldg. von Schleimstoffen und viscosen Prodd. vermieden wird. (F. P. 716 356 vom 30/4. 1931, ausg. 19/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Comp. Internationale Oenologique, Belgien, *Herstellung eines weinähnlichen alkoholischen Getränkes* aus anderen Früchten wie Trauben, insbesondere unter Verwendung von Leguminosenfrüchten, wie Erbsen in grüner u. gelber Form u. unter Zusatz von Zucker, Wein- u. Citronensäure, Tannin oder Gerbsäure u. Mineralsalzen, wie Alkalibisulfite u. Alkaliphosphate. In der Patentschrift sind einige mengenmäßige Angaben. (F. P. 717 132 vom 16/5. 1931, ausg. 4/1. 1932. D. Prior. 27/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Waldon Fawcett, *Wann sind künstliche Farbstoffe Fruchterzeugnissen zugesetzt?* Ausführungen über Unschädlichkeit u. gesetzlicher Regelung der Frage des Farbstoffzusatzes in Amerika. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 10. 308—09. 1931.) GD.

H. W. de Boer, *Die Krystallisation des Honigs und das Erhitzen von krystallisiertem Honig*. In allen ausgelassenen Honigen findet man sog. „Primärkrystalle“ von GUBIN, aber nicht als alleinige Krystallisationskerne. Das Maximum ihrer Bldg. liegt bei $5-7^\circ$, das der Krystallisationsgeschwindigkeit für nicht erhitzten Honig bei etwa 15° . Honige mit dem Krystallisationsvermögen $\text{KV} = 22$ (= g/r bzw. Glucose/Nichtzucker) krystallisieren sehr schnell, solche mit $\text{KV} = 5$ u. darunter nicht oder nur sehr langsam. Um Honig längere Zeit (3—4 Monate) fl. zu erhalten, ist Erhitzen auf unter 60° (auch für 24 Stdn.) nicht ausreichend, am besten erhitzt man 4—6 Stdn. auf 60° oder 2 bis 4 Stdn. auf 65° . Beim Erhitzen auf 60° u. darüber lösen sich nicht nur die Glucosekrystalle als Krystallkeime, sondern die Krystallisationsgeschwindigkeit des Honigs an sich nimmt auch merklich ab. (Chem. Weekbl. 28. 682—86. 5/12. 1931.) GROSZFELD.

Jaroslav Tuček, *Über die Erzeugung von Tachan-Chalva in Bulgarien*. Beschreibung u. Rezept zur Herst. dieser im Orient verbreiteten, der Schokolade ähnlichen Süßigkeit. (Chemické Listy 25. 325—27. 15/8. 1931.) MAUTNER.

Carl Neuberg und **Max Scheuer**, *Pektin des Tabaks*. (Vgl. ANDREADIS, C. 1930. I. 1950.) Frisch geerntete Tabakblätter wurden schnell in sd. A. eingelegt (um fermentative Veränderungen möglichst hintanzuhalten) u. unter mehrmaliger Erneuerung des A. monatelang unter A. aufbewahrt. Die dann spröden u. nur noch hellgrün gefärbten Blätter dienten nach dem Trocknen u. Auslaugen mit W. von 55° (bis zur Zucker-

freiheit) zur Isolierung des Pektins. Die vollständige Extraktion des Pektins gelang nur schwer u. war selbst nach 16-maliger Auslaugung bei 85—90° nicht beendet. Zur Darst. des Pektins wurde 1 kg der nach der A.-Behandlung getrockneten Blätter (89,14% Trockensubstanz) 5-mal mit je 20 l W. bei 85—90° je 3 Stdn. extrahiert. Ausbeute 63,5 g Rohpektin. Durch Behandlung mit 70%ig. A. erfolgte Abtrennung von beigemengtem Polysaccharid. Der Rückstand wurde in h. W. gel., filtriert u. mit A. gefällt. Diese Verb. enthält Ca u. Mg; aus ihr wurde durch Versetzen der wss. Lsg. mit HCl u. Fällen mit A. Pektinsäure (I) erhalten, die durch nochmalige Umfällung gereinigt wurde. 79% der Konstituenten von I konnten identifiziert werden: 4,5% Asche, 4,5% CH₃OH, 5% CH₃COOH, 60% Galakturonsäure u. 5% Pentose. — Die Ähnlichkeit des aus Tabak isolierten Pektins mit dem Flachspektin (EHRlich u. SCHUBERT, C. 1926. I. 3340) berechtigt zu dem Schluß, daß es sich um eine verwandte Verb. handelt. — Das isolierte Tabakpektin war leicht spaltbar durch Tabakpektase; der gesamte in Esterform gebundene CH₃OH konnte durch das Ferment in Freiheit gesetzt werden, u. es entstand Tetragalakturonsäure von $[\alpha]_D = +295^\circ$. (Biochem. Ztschr. 243. 461 bis 471. 30/12. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

Carl Neuberg und **Joseph Burkard**, *Über neue stickstofffreie Bestandteile des Tabakrauches*. (Vgl. NEUBERG u. KOBEL, C. 1929. II. 2520.) Tabakrauch wurde in 3%ig. H₂SO₄ absorbiert u. die Absorptionsfl. erst sauer mit W.-Dampf dest. Die im Destillat vorhandenen flüchtigen Säuren wurden von den Aldehyden u. Ketonen getrennt durch W.-Dampfdest. über CaCO₃ (Destillat I). Der Rückstand wurde auf dem W.-Bad fast zur Trockne gedampft, die präformierten Säuren in Freiheit gesetzt u. mit Ä. extrahiert. Abdest. des Ä., fraktionierte Dest. der Säuren u. Überführung der einzelnen Fraktionen in Ag-Salze, deren Analyse ergab, daß außer den bisher im Tabakrauch festgestellten Säuren (Ameisen-, Essig-, Butter- u. Valeriansäure) auch Säuren mit 6, 7 u. 8 C-Atomen vorhanden sind. — Die Trennung der Aldehyde von den Ketonen im Destillat I erfolgte durch Oxydation der Aldehyde mit Ag₂O zu den Ag-Salzen der entsprechenden Säuren. Durch W.-Dampfdest. wurden die Ketone abgetrieben (Destillat II) u. die im Rückstand befindlichen Ag-Salze nach Abfiltration vom Ag₂O u. Ag durch HCl zers. Nach Neutralisation mit Ca(OH)₂ wurde filtriert u. in der vorher angegebenen Weise die Isolierung u. Fraktionierung der aus den Aldehyden entstandenen Säuren vorgenommen. Aus den Ag-Analysen war außer auf den in Tabakrauch schon früher gefundenen HCHO auf Acetaldehyd u. Butylaldehyd zu schließen. Weiter wurde in den Dest.-Prodd. der aus den Aldehyden erhaltenen Säuren Benzoesäure gefunden. — Destillat II wurde nach Sättigung mit NaCl anreichernd destilliert. Die konz. Lsg. der Ketone wurde mit Ä. extrahiert, der Ä. abgedampft u. der Rückstand fraktioniert destilliert. Aus den einzelnen Fraktionen wurden Semicarbazone bzw. Dinitrophenylhydrazone dargestellt. Nach Umkrystallisation wurden rein erhalten: Diäthylketonsemicarbazon (F. 137°) u. Dinitrophenylhydrazon (F. 149—150°), n-Dipropylketonsemicarbazon (F. 131°). Weiter wurde aus den höher sd. Ketonfraktionen ein Semicarbazongemisch vom F. 226° u. ein Dinitrophenylhydrazongemisch vom F. 186° isoliert. — Bemerkenswert ist, daß einige Fraktionen der präformierten flüchtigen Säuren u. der Ketone opt. Aktivität aufweisen. (Biochem. Ztschr. 243. 472—84. 30/12. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

O. Tonn, *Untersuchungsergebnisse der zur Entnicotinisierung des Tabakrauches angepriesenen Präparate Nikoton und Bonicot*. Kurze Mitteilung der Ergebnisse (vgl. C. 1931. II. 2801). (Apoth.-Ztg. 46. 1393—95. 28/10. 1931.) GROSZFIELD.

Martin Klimmer, *Beiträge zur Milchhygiene*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 758.) Die Unters. über Reinheit von Großstadtmilch durch Best. von Schmutzgeh., Colititer, Keimgeh., Menge der Caseolyten u. Sporen anaerober Gasbildner zeigten erhebliche Abweichungen von n. Einzelheiten, Tabellen im Original. (Klin. Wchschr. 10. 2342—46. 19/12. 1931. Leipzig, Univ.) GROSZFIELD.

W. Schmidt, *Untersuchungen über den Coligehalt roher und dauererhitzter Milch*. Die Infektion mit Colikeimen beim Melken tritt nach den Unters. gegenüber der bei der folgenden Bearbeitung zurück. Bei Dauererhitzung auf 63° wurden alle Colikeime abgetötet. Bei Betriebskontrollen wurden teilweise außerordentlich hohe, aber auch im Durchschnitt übermäßige Coligehh. gefunden. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 158—61. 15/1. 1932. Halle, Landwirtschaftskammer.) GROSZFIELD.

Djevad Mazhar, **Hatidje** und **Kewkep Hanım**, *Joghurt von Stambul*. Angaben über Zubereitung des türk. Joghurt, Tabelle über Zus. von 11 Proben, Unters.-Gang. (Chem.-Ztg. 56. 46—47. 16/1. 1932.) GROSZFIELD.

K. Ulrich, *Erfahrungen mit Zuckerfutter*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 619—32. Okt. 1931.) TAEGENER.

Gustav Fingerling, *Der Nährwert der Zuckerrüben*. Die getrockneten Zuckerrüben sind nach den Verss. den Trockenschnitzeln infolge des Zuckergeh. an Verdaulichkeit u. Wertigkeit (82,1 gegen 80,5%) überlegen. Der Stärkewert ist ungefähr gleich. Der Milchertrag, besonders die Menge Milchzucker u. Mineralstoffe, nicht Milchfett wird durch die Zuckerrüben, frisch u. getrocknet, gegenüber Trockenschnitzeln erhöht. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 113. 1—68. 1931. Leipzig-Möckern, landwirtschl. Versuchs-anst.) GROSZFELD.

Gustav Fingerling, Käthe Schmidt und Bruno Hientzsch, *Der Stärkewert der Maissilage*. Unter Mitwirkung von **Paul Eisenkolbe, Martin Just und Fritz Kretzschmann**. (Vgl. C. 1931. II. 3681.) Ergänzende Verss. über Maissilage aus dem im folgenden nassen Jahre (1930) gewachsenen Mais mit erniedrigtem Stärkewert der Trockenmasse (53,89 gegen 61,73 kg), Wertigkeit 81,22 gegen 84,69%. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 113. 103—20. 1931.) GROSZFELD.

D. M. Freeland, *Die Extraktion und Bestimmung von Vanillin in Schokolade und Kakaobutter*. Nach dem eingehend beschriebenen Verf. wird das Vanillin der in PaC. gel. Kakaobutter mit 2%ig. alkoh. NH₃-Lsg. entzogen, der A. nach Ansäuern bei 70° verdampft, Rückstand in Ä. aufgenommen u. mit 2%ig. wss. NH₃ ausgeschüttelt, die Emulsion mit NaCl geklärt, schließlich das Rohvanillin nach Ansäuern durch HCl wieder mit Ä. ausgeschüttelt u. nach Verdampfen des Ä., Trocknen über H₂SO₄ erhalten. Best. des Reinvanillins darin mit Semicarbazid nach PHILLIPS (C. 1924. I. 1420) verlief weniger günstig, als dessen volumetr. Verf. Ausbeute aus Kakaobutter mit 0,2% Vanillin im Mittel 88%. (Analyst 57. 9—15. Jan. 1932. Fulham SW. 6, Messrs. MACFARLANE, LANG & Co., Ltd.) GROSZFELD.

Alexander Terényi, *Die Bestimmung des Eidotterfarbstoffes*. Das Färbungsvermögen des Luteins, verglichen mit K₂Cr₂O₇, ändert sich mit der Konz. (ausführliche Tabelle im Original). Zur Lsg. des Luteins eignet sich am besten eine Mischung aus gleichen Teilen Ä., A., PAe. Der Luteinverlust beim Eintrocknen des Dotters an der Luft betrug: 50% bei 35—40°, 11% im Vakuum bei 18—20°, die Abnahme im Lösungsmittelgemisch nach 24 Stdn. Stehen im Dunkeln 18—20%. — Zur Best. im Dotter werden 1—2 g desselben in 2—3 Portionen mit 30 cem der Lösungsmittelmischung gut durchgemischt, nach 15—20 Min. filtriert, das Filtrat auf 50 cem aufgefüllt u. colorimetriert. 6 Eidotter enthielten 1,49—2,56 mg (0,0093—0,0186%) Lutein. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 566—71. Nov. 1931. Budapest, Kgl. Ungar. Pflanzenbiochem. Institut.) GROSZFELD.

Orme J. Kahlenberg und Le Roy Voris, *Der Fettgehalt als Grundlage zur Abschätzung der Zusammensetzung der Milch*. Ableitung von Korrelationsfaktoren zwischen Fett u. Wärmewert, Geh. an Protein, fettfreier u. Gesamtrockenmasse aus 134 Milchproben von 12 Kühen während einer ganzen Lactationsperiode. Daraus die zugehörigen Regressionsgleichungen. Zahlenwerte im Original. (Journ. agricult. Res. 43. 749—55. 15/10. 1931. Pennsylvania State College.) GROSZFELD.

I. Rüb, *Zur Sandbestimmung in vegetabilischen Futtermitteln*. Die von LEPPER (vgl. C. 1931. II. 3159) vorgeschlagene Definition des „Salzsäureunlöslichen“ für Sand ist unvollständig u. müßte noch den Zusatz „Natronlauge unlöslich“ haben, da sonst die Spelzenkieselsäure zum Sandbestandteil rechnen würde. Vf. gibt die Definition: „Sand ist der mineral. Bestandteil eines Futtermittels, der nicht aus der Pflanze stammt“ u. bringt Vergleichsanalysen nach seinem Sedimentierverf. u. dem Verf. von LEPPER. (Chem.-Ztg. 56. 23. 6/1. 1932.) W. SCHULTZE.

Paul S. Prickett und Norman J. Miller, *Eine abgeänderte A. P. H. A.-Milchverdünnungspipette*. Die neue Pipette (Abbildung im Original) gestattet Entnahme von zweimal je 1,0 u. 0,1 cem mit einer Füllung. (Amer. Journ. publ. Health 21. 1374 bis 1375. Dez. 1931. Evansville, Ind., MEAD JOHNSON & Co.) GROSZFELD.

D. Breese Jones, *Faktoren zur Umrechnung des Stickstoffgehaltes von Nahrungs- und Futtermitteln in die entsprechenden Proteingehalte*. Tabellen über N-Geh. der verschiedenen Proteine u. der genaueren Umrechnungsfaktoren. Abweichung der Ergebnisse gegenüber den mit (N × 6,25) berechneten. (Chem. News 144. 5—11. 1/1. 1932. U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

[russ.] **Nikolaj Ssemenowitsch Pissarew**, *Chemische Analyse von Mehl*. 2. Aufl. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (307 S.) Rbl. 3.20.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Bunsuke Suzuki, Yoshiyuki Inoue und Ryuma Hata, *Über die optische Aktivität natürlicher Fette und Öle*. (Vgl. C. 1930. II. 1063.) Daß Fette, welche Glyceride mit asymm. C enthalten, opt. akt. sind, wurde durch weitere Verss. bewiesen. Schnell aus Samen (vgl. I. c.) gewonnene Öle wurden auf Abnahme der $[\alpha]_D$ mit der Zeit näher untersucht. Die Anfangs- $[\alpha]_D$ betrug bei Sojaöl + 0,26°, Camelliaöl + 0,49°, Leinöl + 0,40°, bei Rapsöl - 0,35° usw. Die Rotationsabnahme verlief bei Sojaöl glatt bis zu 0°, bei den anderen Ölen unregelmäßig, unter zeitweiser Änderung der Drehungsrichtung, so daß mehrere akt. Substanzen in den Ölen enthalten sein müssen, die mit verschiedener Geschwindigkeit racemisiert werden. — Frisch dargestelltes Leinöl wurde bei ca. - 15° bromiert; die in Ä. unl. Fraktion, bestehend aus 2 isomeren *Linoleodilinoleninbromiden* hatte die $[\alpha]_D = -0,90^\circ$; nach 5 Stdn. war das Prod. inakt. Durch Einw. von Ä.-Dampf bei niedriger Temp. abgetötete Sojasaat lieferte ein völlig inakt. Öl. — Die aus dem Fleisch lebender Karpfen u. Aale mit k. Ä. gewonnenen Öle hatten die $[\alpha]_D = 0,38^\circ$ bzw. $0,15^\circ$. Mit der Zeit änderten die Öle dauernd die $[\alpha]_D$ nach beiden Richtungen, um schließlich beim Karpfenöl auf 0°, beim Aalöl auf $0,14^\circ$ zurückzugehen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 222—25. 1931. Kyoto, Univ.) SCHÖNF.

S. L. Iwanow und S. B. Resnikowa, *Zur Erkenntnis der Pflanzenfette der U. d. S. S. R.* VIII. *Fette der Sumach's-Rhus-Arten* „Sowjetisches Pflanzenwachs“. (VII. vgl. C. 1931. I. 3305.) Unters. des Fettes aus *Rhus succedanea* u. *Rhus vernicifera* (*Japanwachs*) aus verschiedenen Teilen der Früchte u. Kerne. Das Fett der ganzen Früchte, des fleischigen Häutchens u. der harten Hülse des Kernes ist fest, das Fett der Samen ist halbf., das der innersten Kerne des Samens fl. Die gesätt. Fettsäuren des Fettes (nach BERTRAM) bestehen fast ausschließlich aus *Palmitinsäure*. Die *Japansäure* ist am stärksten in den fleischigen Teilen der Früchte vertreten. Die ganzen Früchte von *R. succedanea* enthalten 27—29%, von *R. vernicifera* 25—33% Fett; der fleischige Teil 41—42,2% bzw. 43,1%. Das Fett aus dem fleischigen Teil hat den F. 49—52°, JZ. 10—16,84; das fl. Fett von *R. succedanea* die JZ. 82,91—119,15, von *R. vernicifera* 126,41—133,37. Das feste Fett enthält 77,0—91,90%, das fl. 23,29—29,46% der gesätt. Fettsäuren. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38. 301—05. 11/11. 1931.) SCHÖNFELD.

Otto Eisenschimmel, *Leinöl*. Leinöl als ältestes trocknendes Öl u. seine Eig. Vor- u. Nachteile des raffinierten Öls. Beschreibungen von Leinöl. Gekochtes Leinöl. Vorteile des Resinatkochens in bezug auf Trocknung. (Paint and Colour Record I. 177—78. 180. Dez. 1931.) KÖNIG.

H. P. Kaufmann und M. Keller, *Die Zusammensetzung des Leinöls. Entgegnung auf die Ausführungen von H. van der Veen und J. van Loon*. (Vgl. C. 1931. II. 3682.) (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38. 294—96. 28/10. 1931.) SCHÖNFELD.

Otto Gerhardt, *Zur Verfärbbarkeit von Riechstoffen in Seifen*. II. *Die künstlichen Moschusarten, Cumarin, Benzophenon, Benzylidenaceton, Ester des m- und p-Kresol, Methyl-naphthylketon, Phenyllessigsäure, Indol, Skatol, Zimtalkohol und dessen Ester*. (I. vgl. C. 1931. II. 2803.) *Xylol-Moschus* in Benzylbenzoat oder Diäthylphthalat, zu 1% einer Seife mit bis 0,04% freiem Alkali einpilirt, bräunt sich mäßig nach 50-std. Besonnung bzw. dem Äquivalent der Quarzlampebelichtung. *Ambrette-Moschus* verfärbt Seife sehr bald in Ggw. geringer Phenolmengen. Mit Aldehyden hält er sich gut. *Moschus-Keton* ist der farbechteste, bei Mitverwendung von Canangaöl trat jedoch Verfärbung der Seife ein. Die einzig zuverlässige Prüfungsart ist Liegenlassen der parfümierten Seife am Tageslicht; sie kann durch Kurzprüfung (Quarzlampebestrahlung) nicht ersetzt werden. *Cumarin* erwies sich im großen ganzen als lichtecht, ebenso *Benzophenon*. *Benzylidenaceton* verfärbt die Seife schwach, weniger in Kombination. Die Ester des *p-* u. *m-Kresols* halten sich gut, nur *p-Kresylphenylacetat* zeigt schwache Verfärbung nach Belichtung der Seife. *Methyl-naphthylketon*, *Phenyllessigsäure*, *Zimtalkohol* u. dessen Ester sind sehr lichtbeständig, können aber fallweise in Kombinationen zu Verfärbungen Anlaß geben. Die Annahme, daß die Färbung durch *Indol* u. *Skatol* typ. sei, trifft nicht zu. Übertrifft ihr Anteil in der Kombination nicht 1%, so genügt ein Zusatz von einigen % ZnO, um die Seife lichtbeständig zu machen. (Seifensieder-Ztg. 58. 653—54. 1931.) SCHÖNFELD.

J. Großfeld und P. Mechlinski, *Versuche über die Genauigkeit von Verseifungszahlbestimmungen bei Speisefetten*. Ausführliche Beschreibung u. Begründung des neuen

Verf. (vgl. C. 1932. I. 889). (Apoth.-Ztg. 46. 1578—81. 1594—96. 1609—13. 16/12. 1931. Berlin, Pr. Landesanst. f. Lebensmittel- usw. Chemie.) GROSZFELD.

E. R. Bolton und **K. A. Williams**, *Die Bestimmung des Unverseifbaren mit besonderer Berücksichtigung der Fisch- und Seetieröle*. (Vgl. C. 1930. I. 1719.) Folgendes Verf. bewährte sich: Verseife 2,0—2,5 g Öl am Rückfluß mit 25 cem 0,5-n. KOH 1 Stde., spüle in Scheidetrichter u. wasche mit 50 cem W. nach. Schüttelo 3-mal mit 50 cem Methyläther (methylated ether) unter Nachspülen des Verseifungskolbens damit aus. Lasse die vereinigten Auszüge in einem anderen Schütteltrichter 5 Min. stehen, trenne Seifenabsccheidung ab u. wasche 3-mal mit je 20 cem 0,5-n. wss. NaOH-Lsg. (bei festen Fetten mit KOH-Lsg.!) u. 2-mal mit W. nach; bei der 2. u. 3. Waschung mit Alkali u. der mit W. wird kräftig geschüttelt. Verdampfen der Lsg., 10 Minuten Trocknen bei 100° usw. wie üblich. Nach Wagen von Rückstand in neutralem A. gel. u. mit 0,1-n. NaOH titriert (1 cem 28,2 mg Fettsäure) u. Ergebnis abgezogen, meist unter 2 mg. (Analyst 57. 25—27. Jan. 1932. Chelsea SW. 3, 6 Milner Str.) GROSZFELD.

[russ.] **E. J. Mirkin** u. **F. F. Jurjew**, Verarbeitung der tierischen Fette. Moskau-Leningrad: Snabkoopgis 1931. (214 S.) Rbl. 2.80.

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

William G. Chace, *Einführende Studie über Textilmikrobiologie*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 310.) Einw. der Mikroorganismen auf die verschiedenen Faserarten. Schimmel kann Baumwolle fleckig machen (der weitaus häufigste Fall), er kann in besonders ungünstigen Fällen die Faser schwächen oder er kann Säuren erzeugen, die beim Färben zu ungleichem Farbausfall Anlaß geben. Bodenbakterien, darunter typ. Cellulosezerstörer, gedeihen auf ungebleichter Baumwolle, nicht auf reiner Cellulose; ähnlich wirken die weit verbreiteten, aber nicht zu den Celluloseabbauern gehörenden Bakterien *Bacillus subtilis* u. *B. mesentericus*. Die stickstoffhaltige Wolle ist für Bakterien ein günstiger Nährboden: Diese greifen erst die Epithel-, dann die Corticalzellen an. Seide ist infolge ihrer Behandlung, besonders auch der Beschwerung, fast nie Gegenstand der Schädigung durch Bakterien oder Schimmel. Kunstseiden scheinen als reine Cellulosen sehr wenig gefährdet zu sein. Schlichten u. Appreturen, namentlich solche mit organ. Stickstoff, sind der Entw. von Bakterien sehr günstig. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 747—48. 23/11. 1931.) FRIEDEMANN.

William G. Chace, *Einführende Studie über Textilmikrobiologie*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Mikrochem. Methoden. Neben der weit verbreiteten einfachen Betrachtung des durch Bakterien beschädigten Musters in W. u. Mk. gibt es für Baumwolle die Methoden mit Baumwollblau nach BRIGHT u. die „Pianese III B“-Methode mit Martiusgelb, Malachitgrün u. Säurefuchsin nach JENNISON. Zur Entdeckung von Faserschäden auf Wolle — aber nicht nur bakteriellen — kann die Probe nach RIMINGTON mit sulfanilsaurem Natrium, Na-Nitrat u. HCl dienen. Für andere Fasern gibt es keine speziellen Untersuchungsmethoden. Einzelheiten im Original. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 801—03. 7/12. 1931.) FRIEDEMANN.

Günther Neumann, *Über die Schlichterei; Untersuchungen und Feststellungen an Flachsgarnen*. Nach Angaben über Zweck u. Ausführung des Schlichtens u. einer Literaturzusammenstellung wird eine Methode zur Best. der Schlichte durch Entschlichten beschrieben. Weiter ist die Best. der Scheuerfestigkeit u. die Beurteilung der Schließung u. des Griffs behandelt. Die Maschinenschlichtung bewirkt eine Imprägnierung des Fadens infolge vollständiger Durchtränkung, die Handschlichterei dagegen liefert nur eine Art Schutzfirnis. Eine Laboratoriumsschlichtmaschine nach Art der Lufttrockenmaschine der Industrie ist beschrieben. Stärkeschlichte bedingt eine Verbesserung der Reißfestigkeit u. ein Nachlassen der Dehnbarkeit, die Scheuerfestigkeit wächst mit der Zunahme der aufgenommenen Stärke. Leicogummi verleiht den Garnen eine größere Scheuerfestigkeit, aber geringere Reißfestigkeit u. Dehnung als Stärke. Die Wrkg. weichmachender, hygrokop., antisep. Mittel u. von Kombinationen versteiferender u. weichmachender Mittel wurde untersucht. Eine zu den Verss. benutzte Anstreichmaschine ist beschrieben. Es sollte mit Stärke auf der Wulstschlichtmaschine geschlichtet werden, die Maschine ist auch für Baumwollgarn u. Kunstseide geeignet. Es wird eine Gleichung aufgestellt, welche die Faktoren enthält, die die Scheuerfestigkeit eines Klebstoffes entscheidend bestimmen. Bei

Scheuerungen von Klebstoffflächen spielt die innere Klebkraft eine wesentliche Rolle. (Melliands Textilber. 12. 382. 39 Seiten. Dez. 1931.) SÜVERN.

—, *Praxis und Theorie der Kunstseidenveredelung*. Nach einer kurzen Besprechung der Grundlagen u. der günstigsten Bedingungen für das Schlichten wird über die Gewinnung von Appretiermitteln u. über die an diese zu stellenden Anforderungen berichtet. (Kunstseide 12. 327—29. 13. 399—403. 439—42. 1931.) SCHÖNFELD.

Haller, *Über Oxyzellulosebildung und ihre Beziehung zur Struktur der Baumwollfaser*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1931. II. 1274 referierten Arbeit. (Melliands Textilber. 12. 517—18. Aug. 1931. Basel.) SÜVERN.

Clarence J. West, *Papiermacher-Literatur für 1930*. (Paper Trade Journ. 92. Nr. 8. 145—85. Nr. 9. 40—46. 1931.) FRIEDEMANN.

George A. Richter, *Untersuchungen über Holzfasern als Rohstoff für Papierherstellung*. (Vgl. C. 1931. II. 347 u. früher.) Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Beständigkeit von Holzcellulosestoffen im Vergleich zu reinen Lumpenstoffen. Nachdem er die Punkte aufgezählt hat, die auf die Papierqualität Einfluß haben, vor allem Faserart, Behandlung der Faser, Leimung, Herst. u. Nachbehandlung des Papiers, geht er auf die neuzeitlichen veredelten Zellstoffe mit einem α -Geh. von 94—96% ein u. zeigt, daß — im Gegensatz zu den gewöhnlichen Sulfitstoffen — diese gereinigten Stoffe Papiere ergeben, die nach Festigkeit u. Falzzahl den besten Lumpenpapieren gleichkommen. Besonders geht Vf. auch auf das Verh. der verschiedenen Stoffe bei der Mahlung ein. Schließlich werden noch die Schnell-Alterungsmethoden nach Ausführung u. Wert diskutiert, ebenso die Einw. saurer Gase auf Papier. (Journ. Franklin Inst. 212. 403—37. Okt. 1931.) FRIEDEMANN.

David Blanchard, *Bewältigung des Schlammproblems*. Vortrag. Es werden Anforderungen u. Anwendung zweier Mittel zur Verhütung von klebendem, durch Fungiarten verfestigtem Schlamm in Maschinen u. Filz, eines in W. l., gepufferten, antisept. u. stark emulgierenden Mittels u. einer mild alkal. bei niedriger Temp. verwendbaren Spezialseife beschrieben. (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 48. 12—15. 28/11. 1931.) MANZ.

S. Köhler, *Untersuchungen über die Haltbarkeit der Feinpapiere*. Vf. zeigt, daß gute Lumpenpapiere eine bessere Haltbarkeit zeigen als solche aus gebleichtem Sulfitstoff, daß die Harz-Alaunleimung wegen möglicher Erhöhung des Säuregrades die Haltbarkeit ungünstig beeinflussen kann, im Gegensatz zu tier. Oberflächenleimung, bei der dies nicht eintritt, u. daß ein mäßiger Zusatz von Füllstoffen die Haltbarkeit des Papiers sogar etwas verbessern kann. Als Maß der Haltbarkeit wurde die Verminderung der Falzzahl nach Belichtung im direkten Sonnenlicht oder nach kurzer Erwärmung auf 100° benutzt. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 186—92. 1930.) FRIEDEMANN.

Fritz Hoyer, *Papiere mit gleichmäßigen Festigkeitseigenschaften in der Längs- und Querrichtung*. Einflüsse, die auf Festigkeit u. Dehnung des Papiers einwirken. Ratschläge, wie durch geschickte Stoffmischung, gute Mahlung u. richtige Arbeit auf der Papiermaschine möglichste Gleichmäßigkeit in der Längs- u. Querrichtung erzielt werden kann. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 12. Nr. 2. 1—3. 9/1. 1932.) FRIEDEMANN.

C. A. Shubert, *Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier*. (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 52. 16. 18. 26/12. 1931. — C. 1931. II. 3058.) FRIEDEMANN.

J. Jovanovits, *Physikalisch-mechanische Prüfung der künstlichen Faserstoffe in Berücksichtigung ihrer genetischen und strukturellen Sonderstellung unter den Textilfasern*. Die künstlichen Faserstoffe sind halbstarre Micellarsysteme, die, im Gegensatz zu den natürlichen Faser, eine nur unvollkommene innere Verfestigung zeigen u. daher in ihrem kolloidalen Aufbau weitgehend von Fabrikationseinflüssen abhängig sind. Vf. weist dies für die wichtigsten Kunstfasern, insbesondere Viscose u. Acetatside, u. für die hauptsächlichsten physikal. Eig. dieser Fasern nach. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 208—20. 1930.) FRIEDEMANN.

M. Halama, *Transparente Viscosefolien, Viscosekapseln und -schläuche, Viscose-schwämme*. (Vgl. C. 1932. I. 894.) (Zellstoff u. Papier 11. 695—97. Dez. 1931.) FRIEDE.

Walter Frenzel, *Die Untersuchung der Garne auf Dehnung, Elastizität und Festigkeit mit dem Garnprüfer Frenzel-Hahn*. Das Arbeiten mit dem App. ist beschrieben. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 325—26. 354—55. Nov. 1931.) SÜVERN.

E. Norlin, *Das Musterziehen bei Holzcellulose*. Besprechung der zweckmäßigen Musterentnahme aus Zellstoffballen. Behandelt wird die engl. „Keilmethode“, die schwed. „Viertelbogenmethode“ u. die amerikan. „Bohrmethode“. Die letzte ist im all-

gemeinen die beste; bei sehr hartem u. trockenem Stoff ist sie allerdings schwer ausführbar u. bei Zellstoffen mit über 50% W.-Geh. nicht möglich. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 193—97. 1930.) FRIEDEMANN.

Rudolph Silas Pappill, Prahran b. Melbourne, Australien, *Gewinnung von Cellulose und Papierstoff aus Zuckerrohrbagasse*. Die Bagasse wird zu Schliff zerkleinert, von Schmutz u. Fremdstoffen im Gegenstrom mit W. gewaschen u. befreit u. dann mit Alkali gekocht. Dabei entsteht teilweise auch Alkalicellulose, die evtl. durch Ansäuern in Cellulose verwandelt wird. Die Cellulose wird zweckmäßig mit Cellulosenitratlg. behandelt, um sie für die Papierverarbeitung, insbesondere für die Aufnahme von Druckerschwärze geeignet zu machen, ebenso wird der Papiermasse noch etwas Xylan oder Holzgummi oder Kolophonium zugesetzt. Die Bagasewaschfl. werden zweckmäßig mit Melasse versetzt u. auf A. vergoren. Der A. wird vorzugsweise auf Aceton verarbeitet, der bei der Herst. von Cellulosenitrat als Lösungsm. benutzt wird. (Aust. P. 28 442/1930 vom 15/8. 1930, ausg. 10/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Zellstoff im Kreisprozeß*. Holz wird verkocht mit einer sauren Kochfl., die ein l. Sulfat, ein l. Sulfit u. freie SO₂ enthält. Eine solche Lsg. wird hergestellt aus einem l. Sulfat, Oxalat oder Acetat oder einem anderen Na-Salz einer schwachen Säure u. außerdem aus einem l. Sulfit, Na₂CO₃ oder NaOH zusammen mit SO₂, die in die Lsg. eingeleitet wird. Der Kochoer wird zweckmäßig indirekt beheizt u. dabei 9 bis 12 Stdn. bei 275 bis 300° F gekocht, während die Kochfl. vom Boden in den oberen Teil des Kochers umgepumpt wird. Nach beendetem Kochen wird der Kochoer in einen Kondensator abgelassen u. das SO₂-haltige Kondensat zum Ansäuern von Kochfl. benutzt. Die Kochlauge wird einer alkoh. Gärung unterworfen; nach dem Abdest. des A. wird die Fl. eingedampft, die organ. Bestandteile werden verbrannt u. die Na-Salze in Form von Na₂SO₄ u. Na₂CO₃ wiedergewonnen. Mehrere Abb. erläutern die Einrichtung u. den Gang des Verf. (A. P. 1 833 975 vom 6/9. 1923, ausg. 1/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: **Alfons Ascherl** und **Wolfgang Gruber**, Burghausen), *Verfahren zur Herstellung von Celluloseäthern*, dad. gek., daß Alkaliverbb. von Cellulose mit Halogenalkylen in Ggw. von mindestens der gleichen Menge W., jedoch unter Ausschluß von Alkaliüberschuß u. von Salzen behandelt werden. — Das neue Prod. hat außer der verschiedenen Löslichkeit auch sonst andere Eigg.; namentlich weisen die daraus hergestellten *plast. Massen, Filme, Fäden* u. dgl., die doppelte Reißfestigkeit u. eine ganz hervorragende Biegefestigkeit auf gegenüber den in Alkohol u. dgl. l., ohne W., jedoch in Ggw. überschüssiger Lauge u. von Salzen hergestellten Prodd. (D. R. P. 541 146 Kl. 12o vom 18/2. 1928, ausg. 8/1. 1932.) ENGEROFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., **David Traill** und **Alfred Stoyell Levesley**, London, *Cellulosearalkyläther* von niedriger Viscosität erhält man durch Behandlung von z. B. *Benzylcellulose* mit 0,25—0,75%ig. HCl oder 1%ig. (COOH)₂ bei 3½ at während 30 Min. im Autoklaven. Das Prod. eignet sich für *Lacke*. (E. P. 352 999 vom 16/4. 1930, ausg. 13/8. 1931.) ENGEROFF.

Du Pont Rayon Co., übert. von: **Galo W. Blanco** und **Carleton Henningsen**, New York, *Herstellung von Viscose*. Um die Reifezeit abzukürzen, versetzt man die Tauchlauge für den Zellstoff oder die Viscose vor der Reifung mit einer 1% *Hemicellulose* enthaltenden PreBlauge. (A. P. 1 814 543 vom 4/11. 1927, ausg. 14/7. 1931.) ENGEROFF.

Akt.-Ges. für Zellstoff- und Papierfabrikation und Max Steinschneider, Aschaffenburg, *Verfahren zur Herstellung einer niedrigviscosen Viscoselösung für die Kunstseidefabrikation*, dad. gek., daß als Ausgangsmaterial Zellstoff benutzt wird, der nach unvollständiger Bleichung mit Cl₂ einer Nachbleiche durch ein sauerstoffabgebendes Bleichmittel in alkal. Lsg. unterworfen wurde. (D. R. P. 541 303 Kl. 29b vom 28/4. 1926, ausg. 6/1. 1932.) ENGEROFF.

Kodak (Australasia) Proprietary Ltd., Abbotsford, Victoria, übert. von: **Eastman Kodak Co.**, **Carl Johan Malm** und **Arne Andersen**, New York, *Herstellung von niedrig viscosen Celluloseacetat*. Während der Veresterung wird die Temp. eine kurze Zeit über die n. Veresterungstemp. erhöht. — 100 Teile Linters werden zugesetzt zu einem Gemisch von 700 Teilen Essigsäure, 450 Teilen H₂SO₄ u. 1,35 cem H₃PO₄. Das Gemisch bleibt 4 Stdn. bei 100° F stehen. Darauf werden 300 Teile 85%ig. Essigsäure zugesetzt u. die Temp. bei 120—150° F etwa 10—20 Min. lang gehalten. Nach 1½ bis

2 Stdn. ist dann die Acetylierung beendet. (Aust. P. 27 465/1930 vom 25/6. 1930, ausg. 20/1. 1931. A. Prior. 16/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

Kodak (Australasia) Proprietary Ltd., Abbotsford, Victoria, übert. von: **Eastman Kodak Co.**, Harry le Breton Gray, Cyril Jerome Staud und Charles Sterling Webber, New York, *Herstellung von in Aceton löslichem Celluloseacetat* aus *Cellulose-triacetat* in gefällter oder faseriger Form durch Hydrolyse in essigsaurer Lsg. in Ggw. von *Dichloräthan* unter Zusatz einer Mineralsäure als Katalysator u. von W. In dem Beispiel sind folgende Mengen angegeben: 234 Teile Eg., 312 Teile Dichloräthan, 26 Teile W., 23 Teile Na₂SO₄ · H₂O, 0,9 Teile H₂SO₄, 2,7 Teile H₃PO₄ (95%ig) u. 88 Teile Cellulose-triacetat. (Aust. P. 27 464/1930 vom 25/6. 1930, ausg. 29/1. 1931. A. Prior. 14/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

Deutsche Kunstseiden-Studiengesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung verbesserter Celluloseacetatseide* durch Nachbehandeln der fertig gesponnenen Fäden in beliebiger Form mit *Säurechloriden* in Ggw. von Basen u. in Ggw. oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln oder hochmolekularen Stoffen, dad. gek., daß als Basen *organ. Basen*, wie z. B. *Chinolin* oder seine Derivv., verwendet werden. (D. R. P. 541 097 Kl. 29b vom 5/2. 1929, ausg. 9/1. 1932.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Hohlfäden aus Cellulosederivaten nach dem Trockenspinverfahren*. Man erhitzt die Spinnlsg. zuvor auf eine Temp., die über dem Kp. des Lösungsm. oder Lösungsmittelgemisches liegt, zweckmäßig auf eine möglichst hochliegende Temp. u. verspinn in eine Kammer, in der die erzeugten Fäden mit einer Luft oder Gas vermindelter Temp. nach dem Gegenstromprinzip zusammengeführt werden. (F. P. 697 329 vom 13/6. 1930, ausg. 15/1. 1931. D. Prior. 14/6. 1929. E. P. 327 423 vom 3/11. 1928, ausg. 1/5. 1930.) ENGEROFF.

Non-Inflammable Film Co., Ltd., London, und **Godfrey Arthur Staley**, Northwood, England, *Wasserbeständige Folien und Filme aus Celluloseacetat*, die mit einer zweiten Schicht, bestehend aus einer Mischung von *Nitrocellulose* mit *Wachs, Fett* oder *Paraffin-KW-stoff*, einem Weichmachungsm., einem öllöslichen Harz (*Glyptal*, Phenolformaldehyd, *Dammar, Mastix*) u. einem Lösungsmittelgemisch überzogen werden. (E. P. 356 146 vom 28/5. 1930, ausg. 1/10. 1931.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Persiel, Gerhard Balle** und **Kurt Sponzel**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Herstellung von in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslichen Kunststoffen*, wie *plast. Massen, Folien, Fäden, Imprägniermitteln, Klebmitteln, Versteifungsmitteln* u. *Überzügen* aller Art, dad. gek., daß man zwecks Herst. dieser Stoffe, einestells in W. unl. bzw. nicht quellbare, in organ. Lösungsmm. l. Cellulosederivv., anderenteils in W. l. oder quellbare *Cellulosederivv.* in geeigneter Weise löst, beide Lsgg. miteinander emulgiert u. die Emulsionen zum Eintrocknen bringt, wobei als organ. Lösungsmm. vorteilhaft mit W. wenig mischbare, niedrig- oder hochsd. Lösungs- oder Weichmachungsmittel in solcher Menge angewandt werden, daß die Emulsionen während des gesamten Trockenvorganges stabil bleiben. (D. R. P. 540 872 Kl. 39b vom 13/2. 1927, ausg. 31/12. 1931.) ENGEROFF.

Celluloid Corp., New Jersey, V. St. A., *Plastische Masse aus Celluloseestern* zur Herst. von *Filmen, Stäben, Röhren*, gek. durch einen Zusatz von 10—80 Teilen einer polymerisierten *Vinylverb.* neben Weichmachungs-, Lösungsmm., Harzen u. dgl. (E. P. 335 582 vom 25/3. 1929, ausg. 23/10. 1930. A. Prior. 23/3. 1928.) ENGEROFF.

Kurt Bratring, Antwerpen-Berchem, Belgien, *Verfahren zur Herstellung von biegsamen, nahlösen Schläuchen* aus Lsgg. von Cellulosederivv. durch Herauspressen der Lsgg. durch Ringdüsen, 1. dad. gek., daß die Schläuche aus der Ringdüse von unten her in einen Trockenkanal gedrückt, zunächst nach oben u. dann durch sehr enge Schlitzte aus dem Trockenkanal herausgeführt werden, wobei das gesamte Lösungsm. aus dem Trockenkanal abgesaugt u. wiedergewonnen werden kann. — 2. dad. gek., daß die erstarrten Schläuche in plattgedrückter Form durch einen geraden Schlitz aus dem Trockenkanal herausgeführt werden. (D. R. P. 540 719 Kl. 39a vom 24/7. 1928, ausg. 29/12. 1931.) SARRE.

Louis Clément und **Cléry Rivière**, Frankreich, *Fällbad für die Herstellung von Fäden, Folien u. dgl. aus Celluloseestern und -äthern*, bestehend aus konz. wss. Lsgg. von Ammonium- oder Erdalkalinisulfat (1:1), wobei man zweckmäßig solche Lösungsmm. für die Cellulosederivv. verwendet, die sich in dem Bad lösen. (F. P. 711 668 vom 26/5. 1930, ausg. 15/9. 1931.) ENGEROFF.

Jean Loiseleur und Leon Velluz, Frankreich, *Verfahren, um Filmen und Kunstseide Eigenschaften und Aussehen von Naturfasern zu geben*, dad. gek., daß der Spinnlsg. eines Cellulosederiv. neben den üblichen Lösungs- u. Weichmachungsmitteln *Eiweißstoffe* (Casein, Fibroin, Gelatine, Gluten, Keratin, Bluteiweiß u. dgl.) mit Aldehyden u. in solchen Lösungsm. zugesetzt werden, in denen auch das Cellulosederiv. I. ist. Eine größere Anzahl der geeignetsten Lösungsm. sind aufgeführt. (F. P. 711 645 vom 23/5. 1930, ausg. 14/9. 1931.)
ENGEROFF.

Paul Marie Siegbert Schlochoff, Düsseldorf, *Verzierungsverfahren für Blätter aus Cellulosederivaten*. In eine Glasplatte wird ein Bild oder Text verschieden tief eingeztzt. Dann wird Aceton o. dgl. auf die Platte gebracht u. die Cellulosederivatfolie mit einer elast. Walze aufgedrückt. Das Muster der Glasplatte wird so übertragen u. kann eventuell nachträglich gefärbt werden. (E. P. 359 072 vom 25/7. 1930, Auszug veröff. 12/11. 1931.)
BRAUNS.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

I. Blum, *Beiträge zum Studium der Autoxydation fossiler Kohlen*. (Vgl. C. 1931. II. 1375.) Verss. zur Best. der Autoxydationsfähigkeit der Kohlenbestandteile. Lignin u. Huminsäuren sind am leichtesten oxydabel. Wegen ihres großen Geh. an Lignin u. Huminsäuren oxydieren sich die jüngsten Braunkohlen sehr leicht. Der nach Entfernung des Bitumens, des Lignins u. der Huminsäuren aus Braunkohlen erhaltene Rückstand hat die gleichen Autoxydationseigg. wie Steinkohle, im vorliegenden Fall wie die Steinkohle von Lupeni. (Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest 32. 45—49.)
BENTHIN.

Ernst Berl, *Über Bildungs- und Verbrennungsvorgänge von Brennstoffen*. Nach den Arbeiten von HABER u. BONHOEFFER, HENRY, DIXON, BONE u. a. läßt sich der Reaktionsmechanismus der CO- u. Wasserstoffverbrennung formulieren $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$; $H + O_2 = OH + O$; $O + H_2 = OH + H$ (BERL u. BAUSCH). Die Aufbau- rkk. von KW-stoffen, wie Bzl. u. Homologe, werden auf Grund neuerer Arbeiten (Acetylenkondensation FISCHER, PETERS, BERL; Äthylenkondensation BERL u. HOFMANN) diskutiert, ebenso die Vorgänge beim Abbau von CO (FISCHER, TROPSCH) in Abwesenheit u. in Ggw. von O₂ (Einfluß des Druckes auf die Grenzen des Explosionsbereichs, krit. Zündungsdruck). Zum Schluß wird die Bedeutung der Verbrennung unter Einfluß negativer u. positiver Katalysatoren für die Klopivorgänge an Hand neuerer Arbeiten, insbesondere über die Oxydation des Benzaldehyds klargestellt. (Petroleum 27. 399—407. 1931.)
NAPHTALI.

J. Finkey, *Die Beurteilung der Ergebnisse der Kohlenaufbereitung*. Die Kohlenverluste in den Bergen dürfen nicht nach deren Geh. an verbrennlichen Bestandteilen gerechnet werden, da die Trennung nicht quantitativ durchzuführen ist. Der Begriff „Berge“ läßt sich durch jene Prodd. definieren, deren D. über einem bestimmten, von Kohle zu Kohle verschiedenen Wert liegt, wodurch das prakt. Gewichtsausbringen an Kohle bei der Aufbereitung erhöht wird. Da das Heizwertausbringen viel wichtiger ist, sollte es ebenfalls berücksichtigt werden. Der Heizwert läßt sich bei Kohlen bekannter Herkunft aus Asche- u. W.-Geh. berechnen. Der Aschegeh. kann angenähert aus der D. der Kohlen schnell bestimmt werden. (Mitt. berg-, hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-, Forstwesen, Sopron, Ungarn 1931. 31—43.)
SCHUSTER.

Friedr. W. Landgräber, *Neuerungen auf dem Gebiete der Brikettierung*. Brikettierungsverf. von Stein- u. Braunkohle. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 469—70. 489—90. 27/10. 1931. Essen-Kray.)
BENTHIN.

Hullen, *Darlegung der Bedingungen, unter denen sich feinkörnige feste Stoffe mit Wasser als Bindemittel zu Steinen pressen lassen*. Vf. erklärt die Brikettbldg. fester Stoffe durch die Wrkg. der Oberflächenspannung des W., das in dem zu brikettierenden Material (z. B. Braunkohle) enthalten ist. Die Festigkeit eines durch Capillarkräfte zusammengehaltenen Körpers hängt vom W.-Geh., der Feinheit der Poren u. der Form u. Anordnung der einzelnen Teilchen ab. Unter Zugrundelegung der ungünstigsten Formen der Einzelteilchen, Kugel u. Würfel, berechnet Vf. die Festigkeit bei verschiedenen W.-Gehh. des Materials. Die so berechneten Großen stimmen mit denen in der Praxis festgestellten überein. Ferner wird die Rolle der Luft u. anderer Gase bei der Bldg. des Preßlings besprochen u. die mit zunehmender Korngröße des Materials abnehmende Festigkeit der Briketts durch die verschiedene Festigkeit des

Korns in Abhängigkeit von der Zellagerung erklärt. (Braunkohle 30. 1069—76. 12/12. 1931. Magdeburg.) BENTHIN.

G. E. Foxwell, *Der Weg der Gase im Koksofen*. Indirekte Best. aus der in den verschiedenen Stadien der Verkokung entwickelten Gasmenge u. dem jeweiligen Widerstand von Kohle, plast. Zone u. Koks. Direkte Methode durch Gasabsaugung aus der Mitte der unverkokten Beschickung mittels senkrechter Rohre (Kohlekern) u. aus einem über der Beschickung befindlichen Gassammelraum. Aus dem Kohlekern läßt sich nur wenig Gas abziehen, außerdem ist der Teer infolge des Fehlens der sekundären Zerss. minderwertig. (Brennstoff-Chem. 13. 1—6. 1/1. 1932. Sheffield.) SCHUSTER.

R. A. Andrews, *Hochtemperaturverkokung von Kohle mit besonderer Berücksichtigung der Hochtemperaturteere*. Nach allgemeiner Besprechung der techn. Einrichtungen zur Hochtemperaturverkokung der Kohle u. der Ergebnisse bzgl. der Ausbeute u. Zus. von Gas u. Koks werden die in den Teeren vorkommenden Verbb. zusammengestellt u. ihr Einfluß auf die Verwendung des Teers behandelt. — Gasausbeuten bei der Hochtemperaturverkokung von Braunkohle. (Soc. chem. Ind. Victoria 31. 507—30. 1931.) SCHUSTER.

R. V. Wheeler, *Tiefemperaturverkokung nach Salerni*. (Gas Journ. 196. 783—85. Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 143. 1715—17. 23/12. 1931. Sheffield. — C. 1932 II. 606.) SCHUSTER.

E. H. Smythe und **E. G. Weeks**, *Die Anpassung der Kohlenschwelung an moderne Forderungen*. Ergebnisse nach dem BABCOCK-Verf. u. Beschreibung einer neuen Anlage in Dunston-on-Tyne. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 143. 1705 bis 1708. 20/11. 1931.) SCHUSTER.

Stefan Balázs, *Die physikalischen Eigenschaften und der mikroskopische Aufbau des Kokes*. Best. des Geh. an Feuchtigkeit, Asche u. Schwefel, der Druckfestigkeit u. der Porosität von Hochofen-, Gießerei- u. Gaskoks u. Vergleich der Ergebnisse mit der auf mikroskop. Weg ermittelten Struktur. (Mitt. berg-, hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-, Forstwesen Sopron, Ungarn 1931. 3—16.) SCHUSTER.

A. C. D. Rivett, *Einige Bemerkungen über den gegenwärtigen Stand der Forschungen über die Ölgewinnung aus Kohle*. Bedeutung der Tiefemperaturverkokung von Stein- u. Braunkohle, sowie der Hydrierung beider Kohlenarten u. von Braunkohlenteer für Australien. (Soc. chem. Ind. Victoria 31. 495—506. 1931.) SCHUSTER.

N. A. Orlow, *Berginisierung einiger heterocyclischer Verbindungen*. (Vgl. C. 1931. II. 1958.) *Mo-Trisulfid* (vgl. C. 1931. I. 391) ist als Katalysator genügend akt., um auch aus dem Carbazol bei dessen Berginisierung N als NH₃ abzuspalten; der zurückbleibende KW-stoff wird zu *Dicyclohexyl* hydriert, das dann weitere Umwandlungen erleidet u. teilweise zu *Dimethyldicyclopentyl* umgelagert wird. Gleichzeitig entstehen leichte arom. u. Naphthen-KW-stoffe. Als Endprod. der Rk. erscheint ein Gemisch fl. KW-stoffe, in dem die hochsd. bicycl. überwiegen (vgl. auch SCHMIDT u. SIGWART. Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1779) u. die u. a. *Bzl.*, *Naphthene*, *Methylcyclopentan* u. *Cyclohexan* enthalten. — Ersetzt man das reine Mo-Sulfid durch NH₄-Molybdat, das oberflächlich mit H₂S behandelt war, so ändert sich die Rk.-Richtung: Es bildet sich *Indol* u. aus diesem primäre Amine u. *Bzl.*-KW-stoffe. Bei der Berginisierung von *Diphenylenoxyd* erhält man nur ein Gemisch arom. u. naphthenartiger KW-stoffe, hierunter anscheinend *Dicyclohexyl*. *Thiodiphenylamin* liefert bei der Berginisierung in Ggw. von Mo-Oxyd *Diphenylamin*, *Anilin*, *Bzl.* u. *Cyclohexan*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2631—36. 11/11. 1931. Leningrad, Inst. f. Kohleforsch.) SCHÖNF.

Ryonosuke Abe, *Untersuchungen über den Einfluß der Katalysatoren bei der Verflüssigung der Fushunkohle nach dem Berginverfahren*. I. *Über den Einfluß eines Fe₂O₃-Katalysators*. VI. hydriert Fushun-Kojoshi-Sakuraso-Kohle mit Paraffinöl (1: 1) angepastet im Schüttelautoklaven bei einem Anfangs-H₂-Druck von 75 at u. 400° (Anheizdauer 1½ Stde., Rk.-Dauer 1, 30, 60 u. 90 Min.). Fe₂O₃ wird in einer Menge von 10% Fe auf Kohle berechnet zugesetzt. Nach 30 Min. Rk.-Zeit geht der hochsd. Anteil des Rk.-Prod. zugleich mit der Gesamtausbeute an fl. KW-stoffen zurück u. die H₂-Absorption nimmt zu. Die maximale Ölausbeute wird mit 21,2% der Reinkohle sofort nach Erreichen der Rk.-Temp. erhalten. — II. *Über die röntgenspektroskopische Analyse des Fe₂O₃-Katalysators*. Der im Verf. selbst reduzierte Katalysator zeigt, wenn das Erhitzen sofort nach Erreichen von 400° abgebrochen wird, die Linien von α-Fe u. Fe₃O₄ etwa in gleicher Intensität, nach einer Rk.-Dauer von 30 Min. ist fast nur noch α-Fe zu erkennen. FeO wird nicht beobachtet. — III. *Über den Einfluß*

eines Fe_3O_4 -Katalysators. Bei Anwendung eines Fe_3O_4 -Katalysators unter denselben Bedingungen wie oben nimmt die Bldg. gasförmiger KW-stoffe gegenüber Fe_2O_3 ab, die Ölausbeute ist höher u. geht erst nach 1 Stde. zurück, wobei gleichzeitig die H_2 -Absorption, die vorher nicht beobachtet werden kann, zunimmt. Das erhaltene Prod. zeigt höhere Viscosität u. verkocht leichter als im Falle des Fe_2O_3 . Die bei Kohlebrei erhaltenen Daten werden stets mit den mit reinem Paraffinöl erhaltenen verglichen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**. 500 B—10 B. Dez. 1931.) R. K. MÜLLER.

E. S. Dixon, *Der Bedarf der Raffinationsbetriebe an hitzebeständigen Materialien*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3064.) Die Ansichten mehrerer Besitzer von Raffinationsanlagen hinsichtlich der Anwendung hitzebeständiger Legierungen werden aufgezählt, wobei folgende Fragenkomplexe Berücksichtigung finden: über die zulässige Beanspruchung bei höheren Temp.; über den jährlichen Materialverbrauch der Raffinationsanlagen; über die Art der Verwendung im Betrieb; über Schweißg.; über Herstellungsschwierigkeiten; endlich über die Frage, ob es wünschenswert ist, daß das Material langsam unter Dehnung zu Bruch geht, damit Fehlstellen in den Leitungen frühzeitig festgestellt werden können. (National Petroleum News **23**. Nr. 27. 51—56. 8/7. 1931. Port Arthur, Texas, Texas Co.) EDENS.

Ragnar Winblad, *Über Benzin, dessen Herstellung, Eigenschaften und analytische Charakterisierung*. Überblick über die modernen Methoden. (Teknisk Tidskr. **61**. Nr. 41. Kemi 73—75. Nr. 46. Kemi 84—88. 14/11. 1931.) E. MAYER.

Hans Lederer, *Über die Öllöslichkeit einiger indigoider Farbstoffe*. (Vgl. EGLOFF, MORRELL u. TRUESDELL, C. 1931. I. 3419.) Die indigoiden Farbstoffe besitzen Öllöslichkeit u. eignen sich zur Färbung von KW-stoffölen, z. B. Spindelölraffinaten. (Petroleum **28**. 5—7. 13/1. 1932.) NAPHTALI.

Teikichi Yamada, *Untersuchungen über den Oxydationsmechanismus von Mineralölen*. (Vgl. C. 1931. II. 3064.) Vf. untersucht die Oxydation von Mineralöl (techn. Weißöl) mit O_2 im offenen u. geschlossenen Gefäß bei 120° unter Entfernung des bei der Oxydation gebildeten W. mit $CaCl_2$, H_2SO_4 , P_2O_5 u. KOH . Als Maßstab für den Oxydationsgrad werden Druckabnahme im geschlossenen Rohr (Anfangsdruck 1 at), SZ., VZ. u. AZ. bestimmt. Durch $CaCl_2$ wird die O_2 -Absorption begünstigt, durch P_2O_5 u. KOH verzögert. Die VZ. der bei W.-Ausschluß oxydierten Öle liegt unter der der Vergleichsvers. ohne W.-Entfernung. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**. 493 B—95 B. Dez. 1931. Osaki-Madri bei Tokyo, Elektrotechn. Lab. d. Verk.-Min.) R. K. MÜLLER.

J. Tausz, H. Görlacher und J. Lorentzen, *Untersuchung der Explosionsvorgänge in der Explosionsbombe mittels der Braunschen Röhre*. Durch Anwendung der BRAUNschen Röhre wird die bei der motor. Verbrennung stattfindende Ionisierung bestimmt. Besondere Versuchsanordnung ermöglicht das Festhalten der verschiedenen Ausschläge des Kathodenstrahls auf photograph. Film. Die Entfernung von Zündung u. Ionisation wird zur Best. der Flammengeschwindigkeit verwendet. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 693—96. 22/8. 1931.) CONRAD.

M. Aubert und E. Duchêne, *Eine photographische Methode zur Bestimmung der Klopfestigkeit von Benzinen*. Durch photograph. Aufnahme des Flammenweges beim Explosionsvorgang in der Bombe lassen sich zwei Rkk. unterscheiden, von denen die erste nur wenig, die zweite (Rückstoßwelle) bedeutend stärker auf den Film einwirkt. Durch Messung der Intensität u. der Temperaturveränderung ziehen Vf. Schlüsse auf die Klopfestigkeit der untersuchten Benzine. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1633 bis 1635. 1931.) CONRAD.

J. W. Hinchley, *Mathematik in ihrer Anwendung auf Brennstoffprobleme*. Die Notwendigkeit, Versuchsergebnisse in eine Gesetzmäßigkeit zu bringen, u. diese durch mathemat. Grundlagen festzulegen, wird für die Brennstoffchemie besonders hervorgehoben u. an einem Beispiel durchgeführt. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. 554—57. 3/7. 1931.) CONRAD.

N. J. Iverson, *Der Gebrauch von Calciumoxyd bei der Schwefelbestimmung in Kohle nach der Eschka-Methode*. Vf. schlägt der geringeren Kosten halber den Gebrauch von CaO an Stelle von MgO bei der S-Best. in Kohle nach der ESCHKA-Methode vor. In der Vers.-Anordnung ändert dieser Wechsel des Reagens nichts. Allerdings sind nach der neuen Methode nicht die gleich guten Resultate wie nach dem alten Verf., besonders bei hohen S-Geh., zu erzielen, wie der Vf. an Hand von Tabellen zeigt, die auf Grund mehrerer Vers.-Reihen mit CaO verschiedener Herkunft, mit wechselnder Vers.-Dauer u. verschiedenem Vers.-Gerät aufgestellt werden konnten. Die Reinheit

des CaO spielt nur bis zu einem gewissen Grade eine Rolle, die Verwendung von reinstem Material ist nicht notwendig. Langsames Erhitzen mit entsprechend ausgedehnter Vers.-Dauer führt nur bei niedrigen S-Gehh. zu genaueren Ergebnissen. Vorteilhaft ist der Gebrauch von Tiegeln an Stelle von Schalen, da die Schichtdicke der Kohle-CaO-Mischung anscheinend die Resultate beeinflusst. (Fuel 11. 23—24. Jan. 1932. Sunderland.)

WOCKEL.

K. Kostrin, *Bedeutung des verschiedenen Benzingerhalts in Erdöl für dessen Gewinnung*. Das Bakuverf. zur Best. des Bzn.-Geh. in Erdöl ist das genaueste von sämtlichen in der Erdölindustrie angewandten Verff. Von Einfluß ist aber die zur Dest. verwendete Erdölmenge; sie liefert um so weniger Bzn., je größer die Probe. Je größer an sich der Bzn.-Geh., desto größer ist die tatsächlich erreichbare Bzn.-Ausbeute aus dem Erdöl, was darauf zurückzuführen ist, daß eine konstante Bzn.-Menge stets extrahiert zurückbleibt. (Petroleum-Ind. Aserbaidschan [russ.: Aserbaidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] 1931. No. 7—8. 58—67.)

SCHÖNFELD.

E. B. Kester und **C. R. Holmes**, *Analyse von leichten Ölen die aus der Verkokung bei niedrigen und mittleren Temperaturen stammen*. Nach einem kurzen Überblick über eine Reihe von Analysenmethoden zur Best. der techn. wichtigen Bestandteile im Leichtöl — Bzl., Toluol, Paraffine u. Solventnaphtha — beschreiben die Vff. ein Verf., das im wesentlichen eine Erweiterung der im „Gas Chemist's Handbook“ (Amer. Gas Assoc., New York, 1929) angegebenen Methode darstellt. Innerhalb der dort festgesetzten Grenzen werden 5 Fraktionen aus dem Öl abgeschieden, doch benutzen die Vff. nicht die dort gebräuchliche Kombination Vol.-spezif. Gewicht zur Best. der einzelnen Bestandteile, sondern schließen aus dem Vol. u. dem sulfurierbaren Anteil jeder Fraktion auf den %-Geh. der zu bestimmenden Komponenten; das erste Verf. liefert nämlich bei der Analyse von Leichtölen, die aus der Verkokung bei Temp. von 800° u. darunter stammen, also verhältnismäßig reich an Paraffinen sind, keine zuverlässigen Werte. Für die Best. von Bzl. u. Toluol in den Mischfraktionen werden die in dem Buch gegebenen Anweisungen benutzt. Als Paraffin wird der nicht sulfurierbare Anteil jeder Fraktion angesehen u. die Solventnaphtha als Differenz zwischen 100 u. der Summe aus den Prozentzahlen von Bzl., Toluol u. Paraffin bestimmt. (Fuel 11. 25—27. Jan. 1932. Pittsburgh, U. S., Bureau of Mines, Experiment Station.)

WOCKEL.

Imperial Vegyészeti Gyár R.-T., Budapest, *Brikettbindemittel für Kohle, Koks, Lignit, Torf u. dgl.*, bestehend aus einem Gemenge von Teer, Naphthalin ($\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ Teil des Gemisches) u. S, Cl oder Br ($\frac{1}{20}$ — $\frac{2}{20}$ Teil der Mischung). Das im C-Pulver befindliche W. wird durch die Zugabe von S, Cl oder Br weitestgehend ausgetrieben. (Ung. P. 87 505 vom 24/9. 1923, ausg. 2/3. 1931.)

G. KÖNIG.

Soc. Chimique de la Grande Paroisse, Azote et Produits Chimiques, Frankreich, *Vergasung von Brennstoffen*. Kohle oder Koks wird unter Einblasen von O₂ oder mit O₂ angereicherter Luft in der Weise vergast, daß der Gasstrahl unter eine Schicht Brennstoff geleitet wird. Dadurch wird eine restlose Umsetzung zu CO₂ u. eine sehr hohe Temp. erzeugt, infolge der die Aschebestandteile verflüchtigt werden u. von dem Gasstrom in Form eines feinen Staubes mitgeführt werden können. (F. P. 709 412 vom 15/1. 1931, ausg. 6/8. 1931. E. Prior. 28/1. 1930.)

DERSIN.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Curt Müller, Frankfurt a. M.), *Verfahren zum Vergasen von Brennstoffen mit einem Gemisch von Wasserdampf und Sauerstoff oder sauerstoffangereicherter Luft*, dad. gek., daß es in einem Drehrohr mit so hoher Wasserdampfzufuhr ausgeführt wird, daß die Vergasungstemp. unter der Schlackenschmelztemp. liegt. — Dadurch soll ein an H₂ reiches u. an CO armes Gas erzeugt werden. Ein Teil des Brennstaubes wird in einer nachgeschalteten Staubkammer unter Zuführung eines sekundären Stromes von W.-Dampf u. O₂ oder O₂ angereicherter Luft zu Ende vergast. (D. R. P. 540 548 Kl. 24e vom 27/1. 1928, ausg. 23/12. 1931.)

DERSIN.

Rudolf Drawe, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zum Vergasen von Brennstoff mit einem Sauerstoff-Wasserdampfgemisch*, dad. gek., daß die Brennstoffschicht im Vergaser 3 m u. darüber beträgt. — Der Zweck dieser großen Schütthöhen ist, dem gebildeten CO₂ u. dem eingeführten W.-Dampf die zum Zerfall notwendige Zeit zu geben u. so den freiwerdenden O₂ mit zur Vergasung heranzuziehen. Dadurch soll einmal der Heizwert des erzeugten Gases erhöht u. andererseits die O₂-Zufuhr zum Gaserzeuger auf einen möglichst geringen Betrag heruntergedrückt werden. (D. R. P. 541 049 Kl. 24e vom 15/8. 1926, ausg. 6/1. 1932.)

DERSIN.

William Everard Davies, Treorchy Glam, South Wales, England, *Verfahren zur Erzeugung von Gas und Koks bei Gaserzeugungsofen mit Innen- und Außenbeheizung aus schwer verkokbaren Stoffen*, dad. gek., daß zunächst neben der Außenbeheizung eine kurze derartig starke Innenbeheizung erfolgt, daß die leicht flüchtigen Koks-bildner, noch bevor sie entweichen können, verkocht werden u. daß hierauf die Innenbeheizung bei unveränderter oder verstärkter oder abgeschwächter Außenbeheizung abgeschwächt oder ganz eingestellt wird. — In senkrechten Öfen soll die Beheizung sowohl als Außen-, als auch als Innenbeheizung zonenweise erfolgen, u. die Entladung u. Beschickung der Brennstoffkammern in den Beheizungszonen entsprechenden Abschnitten vorgenommen werden. (D. R. P. 540 981 Kl. 10a vom 21/12. 1922, ausg. 31/12. 1931. E. Prior. 21/3. 1922.)

DERSIN.

Trent Process Corp., New York, übert. von: **Walter Edwin Trent**, New York, *Trockene Destillation von Kohle oder Cracking von Mineralölen*. Ein liegender, dickwandiger, gußeiserner u. wärmeisolierter Kessel, der auf Rollen gelagert u. drehbar ist, wird mittels eines Brenners von innen auf etwa 700° aufgeheizt. Dann wird die zu verkokende Kohle oder Kohlenstaub oder das zu spaltende Öl eingefüllt, worauf der Kessel in Rotation versetzt wird. Nach Beendigung der Verkokung wird der Koks ausgetragen u. der Kessel erneut erhitzt. (A. P. 1 818 912 vom 20/1. 1926, ausg. 11/8. 1931.)

DERSIN.

Carl Still, Deutschland, *Kokereiverfahren*. Die Verkokung der Kohle erfolgt chargenweise in liegenden Retorten mit einer getrennten oberen Gas- u. Teersammel-leitung u. mit in die Charge hineinreichenden Rohren, die am oberen Ende vereinigt sind. Dabei soll der Gasdruck in der oberen Gassammelleitung konstant gehalten werden, während man ihn in den in die Charge hineinreichenden Rohren dem Fortgang der Verkokung anpaßt. (F. P. 710 578 vom 2/2. 1931, ausg. 25/8. 1931. D. Prior. 11/2. u. 10/4. 1930.)

DERSIN.

Consolidation Coal Products Co., Wilmington, übert. von: **Charles V. Mc Intire**, V. St. A., *Verkokung von Pech*. Das Pech wird in geschmolzenem oder gepulvertem Zustande in eine mit Rührwerk versehene, mit Feuergasen beheizte wagerechte Retorte eingebracht u. mittels des Rührwerks in der Weise hindurchgeführt, daß am Ende fertiger Koks ausgetragen wird. Die flüchtigen Anteile entweichen am oberen Ende der Retorte. (A. P. 1 817 926 vom 3/2. 1928, ausg. 11/8. 1931.)

DERSIN.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Stewart P. Coleman**, Houston, und **Brian Mead**, Baytown, *Reinigen von Gasen*. Die H₂S enthaltenden Gase werden mit einer Lsg. von SO₂ in W. behandelt, wobei sich elementarer S in kolloidaler Form abscheidet. Nach der Abtrennung des S aus der Fl. wird diese, nach erneuter Behandlung mit SO₂, zur weiteren Reinigung des Gases in einer zweiten Rk.-Zone benutzt; hierbei ist SO₂ im Überschuß gegenüber dem H₂S vorhanden. (A. P. 1 832 448 vom 21/9. 1928, ausg. 17/11. 1931.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Christian Hansen**, Wiesdorf), *Entschwefeln von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen*. Zu E. P. 292 669; C. 1928. II. 1845 ist nachzutragen, daß man bei wesentlich über Atmosphärendruck liegenden Drucken u. gegebenenfalls in mehreren Stufen arbeitet. (D. R. P. 539 317 Kl. 12i vom 5/1. 1927, ausg. 24/11. 1931.)

DREWS.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Gilbert E. Seil**, Newark, *Gewinnung von Schwefel, Ammoniumferrocyanid und unlöslichen Eisenverbindungen*. S-Schlamm, wie er z. B. bei der Entfernung von H₂S aus Brennstoffdestillationsgasen mittels alkal. Fe-Suspensionen anfällt, wird in einem Extraktor mit einer (NH₄)₂S-Lsg. behandelt, so daß der im Schlamm enthaltene S gel., u. die l. Cyanide in NH₄-Ferrocyanid übergeführt werden. Ein Teil der Extraktionslsg. wird aus dem Extraktor entfernt u. von den unl. Fe-Verbb. getrennt. Die filtrierte Fl. wird zwecks Gewinnung des (NH₄)₂S erhitzt, wobei freier S anfällt. Das gasförmige (NH₄)₂S kehrt in den Extraktor zurück. (A. P. 1 837 493 vom 7/5. 1926, ausg. 22/12. 1931.)

DREWS.

Koppers Co., übert. von: **David L. Jacobson**, Pittsburgh, V. St. A., *Ammoniumchlorid*. Rohes Ammoniakwasser, z. B. Gaswasser, wird mittels Dampfes vom freien NH₃ befreit, der Rückstand konz., mit HCl vermischt u. bis zur Zers. aller schwefelhaltigen Verbb. des NH₃ gekocht. Die erhaltene Lsg. wird von teerigen Anteilen abfiltriert u. zur Krystallisation eingedampft. (A. P. 1 831 864 vom 18/10. 1928, ausg. 17/11. 1931.)

KÜHLING.

Harry T. Bennett, Tulsa, V. St. A., *Behandlung von Rohpetroleum*. Zur Erniedrigung des Fließpunktes von Rohpetroleum ohne gleichzeitige Herabsetzung der

Viscosität wird etwas *Seife* zugesetzt, z. B. *Aluminiumstearat* oder *Zn- oder Fe-Seifen*. (A. P. 1 820 295 vom 22/7. 1926, ausg. 25/8. 1931.) DERSIN.

Herman Hoppe, Borger, V. St. A., *Trennung von Rohpetroleum-Salzwasseremulsionen*. Die Emulsion tropft durch ein Verteilerrohr auf mit Dampf beheizte Rohre. Dadurch bilden sich Öl- u. W.-Kügelchen, die in einen Behälter fließen, in dem eine Schicht Salzwasser steht u. Filterschichten aus Stahlspanen mit dazwischengelagerten Heizrohren angeordnet sind. Hier steigt das leichtere Öl nach oben, wo es abgezogen wird. (A. P. 1 818 480 vom 24/5. 1929, ausg. 11/8. 1931.) DERSIN.

Hermann Blau, München, *Verfahren und Vorrichtung zur pyrogenen Aufspaltung von Mineralölen*, dad. gek., daß man die Aufspaltung der Öldämpfe in einem Bündel von ineinanderliegenden Doppelrohren vornimmt, deren äußere Rohre an einem Ende geschlossen sind, so daß die Öldämpfe zuerst in den äußeren Rohren im Gegenstrom zu den Heizgasen nach dem geschlossenen Ende der Rohre geführt u. dabei allmählich auf die vorgesehene Höchsttemp. erhitzt werden u. die gebildeten Spaltprod. dann am geschlossenen Ende der Rohre umkehren u. in den inneren Rohren ebenfalls im Gegenstromwärmeaustausch mit den in den äußeren Rohren strömenden Öldämpfen zurückströmen. — Die Doppelrohrbündel können stehend oder geneigt angeordnet werden, auch sollen Stauwiderstände angebracht werden, um eine gleichmäßige Durchführung der Öldämpfe durch die Kanäle zu ermöglichen. (D. R. P. 513 312 Kl. 23b vom 25/10. 1927, ausg. 29/12. 1931. E. P. 360 513 vom 15/8. 1930, ausg. 3/12. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **William H. Shiffler**, V. St. A., *Spaltung von Schwerölen*. Das Öl wird mit $AlCl_3$ unter genügend hohem Druck, daß der Hauptanteil fl. bleibt, erhitzt, wobei die gebildeten leichten KW-stoffe zu einem Deplegator u. von dort zu einem Kühler entweichen. Der Druck soll so bemessen sein, daß die Dest. 70—50° F höher sieden, als unter gewöhnlichem Druck. (A. P. 1 819 006 vom 11/8. 1926, ausg. 18/8. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Richard W. Hanna**, Piedmont, V. St. A., *Spaltung von Schwerölen mit Metallhalogeniden*. Das Öl wird vorgeheizt, dann mit $AlCl_3$ gemischt u. unter Druck in fl. Phase erhitzt, dann unter Druckentspannung in eine Blase gebracht, in der Verdampfung des Öles u. Trennung von dem Halogenidruckstand erfolgt u. darauf in einer Fraktionierkolonne in leichte KW-stoffe u. hochsd., nicht umgesetztes Öl zerlegt. Letzteres wird erneut mit $AlCl_3$ in analoger Weise behandelt. (A. P. 1 820 389 u. 1 820 390 vom 27/11. 1926, ausg. 25/8. 1931.) DERSIN.

Gasoline Products Co., Inc., Wilmington, übert. von: **Walter M. Cross**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird unter Druck auf Spalttemp. erhitzt u. in eine Rk.-Kammer geleitet, aus der das h. Öldampfgemisch in einen als Wärmeaustauscher wirkenden Kühler u. von dort in einen Abscheider tritt, in dem die gebildeten permanenten Gase von dem Öl getrennt werden. Das Crackprod. wird dann in dem erwähnten Wärmeaustauscher wieder aufgeheizt, in einen Verdampfer u. von dort in eine Fraktionierkolonne geleitet, aus der das *Rohbnz.* einem Kühler zugeleitet wird. (A. P. 1 818 674 vom 11/3. 1925, ausg. 11/8. 1931.) DERSIN.

Gyro Process Co., Detroit, übert. von: **Joseph B. Weaver** und **Cary R. Wagner**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren in der Dampfphase*. Das Öl wird, nachdem es vorgeheizt ist, mit überhitztem W.-Dampf durch einen Verdampfer geleitet u. das Dampfgemisch auf Cracktemp. in einer Rohrschlange erhitzt, aus der es in einen Kühler tritt, in den gleichzeitig das k. Rohöl eingespritzt wird. Das hier nicht dampfförmige Ölgemisch fließt in einen Sammelbehälter u. von dort zurück zu dem Vorheiz. Die aus dem Kühler austretenden Dämpfe gehen durch eine Fraktionierkolonne u. dann zur Entfernung polymerisierbarer Verb. durch eine Schicht *Fullererde*, worauf anschließend erneut fraktioniert wird. Man erhält klopfestes, an ungesätt. Anteilen reiches *Bzn.* (A. P. 1 818 513 vom 17/2. 1928, ausg. 11/8. 1931.) DERSIN.

Cross Development Corp., Wilmington, übert. von: **Roy Cross**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Rohöl tritt in eine Crackschlange u. von dieser in einen Verdampfer u. Deplegator, aus dem die Dämpfe der gebildeten leichten KW-stoffe zuerst in einen Turm mit entschwefelnd wirkenden Metalloxyden u. dann in einen Turm mit absorbierenden Stoffen, wie *akt. Kohle* oder *Ton*, gehen. Anschließend folgt eine Rektifikation u. Kondensation. (A. P. 1 816 827 vom 20/1. 1926, ausg. 4/8. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, übert. von: **Walter G. Whitman** und **Clarke C. Miller**, V. St. A., *Entfernung von gasförmigen KW-stoffen aus Petroleumdestillaten*.

Das unter Druck stehende Destillat wird entspannt, wodurch die Gase in Freiheit gesetzt werden u. gleichzeitig die Temp. der fl. *KW-stoffe* sinkt; letztere werden durch eine Wärmeaustauschvorr. u. in einen Gasabscheider geleitet, worauf das Öl durch eine Schlange im oberen Teil einer Fraktionierkolonne u. durch die oben genannte Wärmeaustauschvorr. geführt u. schließlich in die Mitte der Kolonne eingebracht wird, während von unten heißer Dampf in die Kolonne eingeleitet wird. (A. P. 1 819 760 vom 9/3. 1927, ausg. 18/8. 1931.)
DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, V. St. A., übert. von: Frank J. Gainer, V. St. A., *Filtration von Petroleumrückständen*. Die zur Abtrennung von Koks, CaS u. dgl. dienenden Asbestfiltertücher der Filterpressen sollen vor der Verwendung mit trockenem Graphitpulver eingerieben werden. Dadurch soll das Verstopfen der Poren verhindert werden. (A. P. 1 819 745 vom 5/7. 1928, ausg. 18/8. 1931.)
DERSIN.

Foster Wheeler Ltd., England, *Fraktionierte Destillation von Mineralölen*. Das Öl wird in Dampfform von unten in eine Kolonne eingeführt u. es wird derart gearbeitet, daß etwa 30% die Kolonne dampfförmig verlassen u. mehrere Fraktionen als Kondensate von den Zwischenböden entnommen werden können. Die Kondensate fallen von Stufe zu Stufe über die Zwischenböden herab u. kommen mit den aufsteigenden Dämpfen in innige Berührung. Durch das Abziehen der Fraktionen soll eine merkliche Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit nicht hervorgerufen werden. (F. P. 710 852 vom 2/1. 1930, ausg. 31/8. 1931.)
DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Eugene C. Herthel, Chicago, V. St. A., *Verkokung von Mineralölrückständen*. Als Dichtungsmittel für den Hahn der Verkokungsretorten wird eine Asbestschnur verwendet, die mit verkohlbaren Stoffen, wie Leim, Melasse, Gummi oder Petroleum- oder Teerrückständen getränkt ist. (A. P. 1 819 095 vom 7/3. 1929, ausg. 18/8. 1931.)
DERSIN.

Daniel Pyzel, Oakland, V. St. A., *Vergasung von Schwerölen*. Man spritzt das Öl auf eine poröse, unverbrennliche, gekörnte M., die den Ofen durchwandert u. dem Ofen durch ein Becherwerk am oberen Ende wieder zugeführt wird. Die Vergasung erfolgt im Ofen durch Einblasen von Luft u. Dampf. (Can. P. 280 902 vom 2/6. 1924, ausg. 12/6. 1928.)
DERSIN.

Neuchatel Asphalte Co. Ltd., London (Erfinder: Samuel Kempson Jones, Melbourne, Victoria), *Herstellung von bituminösen Emulsionen* aus Trinidad-Lake-Asphalt durch Verdünnen mit Asphaltöl, Petroleumrückständen, Schieferöl, Teer, Leinöl oder einem ähnlichen Verflüssigungsmittel u. durch Zusatz von NaOH oder KOH. Evtl. wird noch ein Harz, z. B. Kolophonium, u. ein Stabilisierungsmittel, z. B. Terpentin oder Terpentinersatz, zugegeben. (Aust. P. 28 301/1930 vom 7/8. 1930, ausg. 20/1. 1931.)
M. F. MÜLLER.

S. Gádor, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von wässerigen Bitumenemulsionen*, dad. gek., daß man geschmolzenes Bitumen mit den Sauerstoffsäuren des S, deren Anhydride, sauren Salzen, Substitutionsprodd. oder sonstigen H₂SO₄-haltigen Abfällen, wie Säureteer, Säuregoudron u. ä., behandelt, hierauf mindestens soviel Alkalilauge oder bas. wirkende Salze (Silicate, Carbonate, Borate) einträgt, daß eine neutrale Rk. eintritt. Außer den Sauerstoffsäuren des S können zur Herst. von Emulsionen noch die bekannten Emulgatoren, die für sich allein das Bitumen nicht zu emulgieren vermögen, anwesend sein. (Ung. P. 103 128 vom 3/11. 1928, ausg. 1/8. 1931.) G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Imprägnier- und Bindemitteln*. Man behandelt in der Hitze mit O₂ oder O₂ enthaltenden Gasen Asphalt, Teere, Peche o. dgl. im Gemisch mit pflanzlichen u. tier. Ölen u. Fetten, gegebenenfalls mit einem Zusatz von natürlichen u. künstlichen Harzen unter solchen Bedingungen, daß das Gemisch nichts an Gewicht verliert. — Z. B. schm. man Naphtholpech, Sesamöl u. Cumaronharz zu gleichen Teilen zusammen u. bläst dann bei 200° unter Rühren u. Rückfluß so lange einen Luftstrom hindurch, bis man eine in der Wärme viscose M. erhält. Kautschuk kann noch zugesetzt werden. (F. P. 711 790 vom 23/2. 1931, ausg. 17/9. 1931. D. Prior. 7/3. 1930.)
SARRE.

Elektrochemische Werke München Akt.-Ges. und Berthold Redlich, München, *Herstellung von kolloidalen wässerigen Lösungen von Wachsen für Überzugs- u. Imprägnierzwecke* unter Verwendung von Emulgierungsmitteln in Ggw. eines mit W. nicht mischbaren Lösungsm. — 25 g Paraffinwachs u. 50 g Schwerbenzin werden bei 50° zusammengeschmolzen u. dann in 100 ccm einer wss. 1%/ig. Na-Oleatlg. dispergiert. In einem weiteren Beispiel wird Paraffin u. Petroleum mit Kaliseifenlg.

dispargiert. Vgl. D. R. P. 511 447; C. 1931. I. 2524. (E. P. 359 946 vom 27/5. 1930, ausg. 26/11. 1931.)

M. F. MÜLLER.

F. Konek, Budapest, *Extraktions-, Reinigungs- und Motortreibmittel*, bestehend aus den gebräuchlichen Brennstoffen, wie Bzn., Bzl., A. u. dgl. u. aus einem Olefin-gemisch, enthaltend Propylen, Butylen, Amylen u. Hexylen, wie es z. B. gewonnen werden kann durch katalyt. Dehydratisierung des Fuselöls. — 2. daß außer dem genannten Olefingemisch neben oder an Stelle der gebräuchlichen Brennstoffe, noch Braunkohlenteeröle, deren Dest.- oder Crackprodd. verwendet werden. — 3. daß außerdem in 1. u. 2. genannten Brennstoffen u. dem Olefingemisch noch die Holzdestillationsprodd. Aceton u. Methylalkohol Verwendung finden. (Ung. P. 87 331 vom 28/7. 1923, ausg. 1/4. 1931.)

G. KÖNIG.

Ernst Galle, Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralöle. Dresden u. Leipzig: T. Steinkopf 1932. (111 S.) 8°. (Techn. Fortschrittsberichte. Fortschritte d. chem. Technologie in Einzeldarst. Bd. 27.) Brosch. M. 9.—; geb. M. 10.—.

Mines Dept., Safety in Mines Research Board. Papers. 73, Combustion of coal dust. London: H. M. S. O. 1932. 9 d. net.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Maurice Lambrey, *Über eine Methode zum Studium der Zersetzung von Nitrocellulose bei gewöhnlicher Temperatur*. Zum Nachweis der sehr geringen Mengen NO, die bei 30° von Nitrocellulose abgegeben werden, wird die Erscheinung benutzt, daß sich die Intensität der Absorptionsbanden von NO beträchtlich steigert, wenn einer bestimmten Menge NO, in einem Gefäß eingeschlossen, ein inertes Gas zugefügt wird. Die Berechnung zeigt, daß bei einem Anfangsdruck des NO von z. B. $\frac{1}{100}$ mm Hg der Absorptionskoeff. dieses Gases sich durch Zugabe von H₂ bis zu 1 at um das 120-fache erhöht. So sind in einer Röhre von 160 mm Länge u. 4 mm Durchmesser noch $27 \cdot 10^{-7}$ cem NO nachweisbar. Zum Vers. wird die Nitrocellulose in einer vielstd. evakuierten Röhre mit 2 Quarzfenstern zur Beobachtung des Absorptionsspektrums des eingeschlossenen Gases in einem Ofen auf 30° gebracht. Nach Zufügung von H₂ bis zu 1 at wird das Spektrum geprüft. Auf diese Weise konnte bei gründlich gereinigten Nitrocellulosen u. bei Nitropentaerythrit die Abgabe von NO nachgewiesen werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 857—58. 9/11. 1931.)

F. BECKER.

Friedrich Ritter, *Erzeugung von Schutznebel mittels Phosphor*. Vom Standpunkt der vernebelnden Kraft aus ist P das wirksamste Material. Kurze Beschreibung einiger Vernebelungsverf. (Chem.-Techn. Rdsch. 47. 6—7. 5/1. 1932. Düsseldorf-Oberkassel.)

HELLRIEGEL.

M. J. Goujon, *Eine neue Stabilitätsprüfung für Nitrocellulose, genannt „Verbesserte Taliani-Prüfung“*. Einleitend werden kurz die wichtigeren Stabilitätsprüfungen für Nitrocellulose, insbesondere die Methode nach TALIANI, besprochen, nach der das zu untersuchende Material bei konstantem Vol. in einem Erhitzungsgefäß einer Temp. von 120° ausgesetzt wird (Figur des App. im Text). Ein zwischen Erhitzungsgefäß u. das Manometer geschaltetes, Paraffin enthaltendes Puffergefäß verhindert die Berührung der Zers.-Prodd. der Nitrocellulose mit der Hg-Füllung des Manometers. Mit einem Niveaugefäß, das mit dem Manometer in Verb. steht, wird das Paraffin so eingestellt, daß Vol.-Konstanz gewahrt bleibt. Am Manometer ist in gleichen Zeitintervallen der dazu nötige Druck abzulesen u. in Abhängigkeit von der Zeit aufzutragen. Die Zeit bis zur Erreichung eines Druckes von 300 mm ist als Maß für die Stabilität anzusehen. Die Methode wird nach einigen Abänderungen zur Unters. von Nitrocellulosen benutzt. Die Abänderungen beziehen sich auf die vollkommene Trocknung des Unters.-Materials, die nach den Angaben TALIANIS nicht erreicht wird; ferner wird die Temp. auf 135° festgesetzt u. die Prüfung ist beendet, wenn der Druck 100 mm erreicht hat. Ein 2-std. Erhitzen der Nitrocellulose auf 100°, zweckmäßig in der Zers.-Röhre, genügt zu deren völliger Trocknung. Von der Entfernung von CaCO₃ aus der Nitrocellulose wird, trotzdem deren Stabilität durch CaCO₃ etwas herabgesetzt wird, abgesehen, da der Zustand der Nitrocellulose durch die Behandlung mit HCl verändert werden kann. Es folgt eine eingehende Beschreibung der Arbeitsweise, nach welcher Nitrocellulosen in den verschiedenen Stadien der Stabilisierung untersucht werden.

Ergebnisse: Ist eine Nitrocellulose durch Kochen u. nachfolgendes Waschen mit kalkhaltigem W. stabilisiert, so kann ihre Beständigkeit durch weiteres Kochen u.

alkal. Waschen nicht noch erhöht werden. Die sofortige Behandlung der Wolle mit kalkhaltigem W. bewirkt zwar ein schnelleres Erreichen des Grenzzustandes, aber die Stabilität solcher Nitrocellulosen ist geringer als die solcher Wollen, die zuvor in säurehaltigem W. gekocht wurden. Die Stabilisation der Nitrocellulose geschieht also zweckmäßig durch Kochen ohne W.-Wechsel u. nachfolgendes Waschen mit kalkhaltigem W. Die Kochdauer beträgt bei Kollodiumwolle etwa 24 Stdn., bei Schießwollen 72—250 Stdn. (je nach Feinheit der Nitrocellulose) u. bei Nitrocellulosen hohen N.-Geh. (über 13,14%), falls kein Mahlen stattfindet, 260—333 Stdn. Druckkochung verkürzt die Kochdauer stark. So kommt man bei 130° 20-mal schneller zum Ziel als bei 100°. Das Mahlen verursacht bei völlig stabilisierten Nitrocellulosen eine Steigerung der Zers.-Geschwindigkeit; bei nicht vollständig stabilisierten Nitrocellulosen dagegen wird die Beständigkeit erhöht, offenbar durch Entfernung gewisser Verunreinigungen während des Mahlprozesses. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **26**. 217. 27 Seiten. 1931.)

F. BECKER.

Comp. Italiana Sviluppo Invenzioni Soc. An., Mailand, und **Vittorio Gallarati**, Mailand, Italien, *Herstellung von Sprengstoffen aus Eiweißstoffen*. 100 kg Leim werden mit einer Mischung aus 360 kg konz. H₂SO₄ (66° Bé) u. 270 kg HNO₃ (36° Bé) behandelt, worauf das Öl von dem Säuregemisch befreit wird, u. wiederum der Einw. eines Nitrierungsgemisches aus 300 kg konz. H₂SO₄ u. 260 kg konz. HNO₃ unterworfen wird. 60 kg des entstandenen Oles werden mit einer im Autoklaven bereiteten Lsg. von 40 kg Trinitrocellulose in 100 kg Aceton u. 10 kg Ricinusöl oder 10 kg Mononitronaphthalin an Stelle des Ricinusöls vermischt, worauf ca. 80 kg des Lösungsm. abgedampft werden. Die Paste wird sodann getrocknet u. gekörnt. (E. P. **358 116** vom 5/7. 1930, ausg. 29/10. 1931. F. P. **702 094** vom 9/7. 1930, ausg. 28/3. 1931. Ital. Priorr. 3/8, 30/10. 1929.)

EBEN.

Walter Friederich, Troisdorf b. Köln, *Explosivstoffe*, dad. gek., daß zu ihrer Herst. cycl. Ketonalkohole u. die entsprechenden cycl. Alkohole, *Tetramethylolcyclopentanon*, *Tetramethylolcyclohexanol* u. dgl. nitrirt werden. (E. P. **345 859** vom 30/4. 1930, ausg. 23/4. 1931. D. Priorr. 10/10. 1929.)

ENGEROFF.

Capsulerie et Cartoucherie (Autrefois Sellier et Bellot) und Frantisek Blechta, Tschechoslowakei, *Herstellung von Aziden des Silbers und Quecksilbers in amorpher Form als Initiatoren in Sprengkapseln*. In kolloidem, amorphem Zustande niedergeschlagenes u. gekörntes Silberazid oder Quecksilberazid ist beständig gegen feuchte CO₂, u. bildet daher im Gegensatz zu Bleiazid mit dem Cu oder Al der Sprengkapselhülle keine für den Gebrauch in Kohlenbergwerken gefährlichen Verbb. Diese Azide sind in dieser Form imstande, Knallquecksilber vollständig zu ersetzen. (F. P. **704 994** vom 15/4. 1930, ausg. 29/5. 1931. Tschech. Priorr. 13/5. 1929.)

EBEN.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

M. Szmukler, *Die Anwendbarkeit von Aluminium und seinen Legierungen in der Weißgerberei und Handschuhlederfärberei*. Verwendbarkeit von Al oder Duralumin in den Anlagen einer Weißgerberei wird beschrieben. (Cuir techn. **24**. 418—21. 1/12. 1931. Grenoble.)

SELIGSBERGER.

M. Delporte, *Bericht über die Hautschäden und ihre Bekämpfung*. Angaben über Häuteabzug u. -salzung in Brüssel u. Vorschläge zur Verbesserung der Verff. (Cuir techn. **24**. 393—95. 1/11. 1931.)

SELIGSBERGER.

Fred O'Flaherty und W. Roddy, *Eine mikroskopische Untersuchung über die Wirkung der Räude auf Felle, Häute und Leder*. (Hide and Leather **82**. Nr. 11. 17—22. 33—34. 12/9. 1931. — C. 1931. II. 2687.)

GIERTH.

A. Gansser, *Bericht über die Dasselplage*. Die Ausdehnung der Dasselplage in verschiedenen europäischen Ländern u. ihre Ursachen werden geschildert u. hierbei insbesondere die Schwierigkeiten bei der Aufklärungsarbeit in der Landwirtschaft u. bei der prakt. Einführung der Bekämpfungsmittel u. -verff. hervorgehoben. (Collegium **1931**. 751—60. Nov. 1931.)

SELIGSBERGER.

M. C. Lamb und J. A. Gilman, *Die Zerstörung der Farbstoffe auf Chromleder*. Mit sauren oder bas. Farbstoffen gefärbtes Chromleder wurde bis zum Auftreten von Farbänderungen dem Sonnenlicht ausgesetzt; die Farbstoffe sind nach der Länge der hierzu erforderlichen Zeit in einer Übersicht zusammengestellt. Auf die Unter-

schiede in der Farbbeständigkeit gegenüber Vergleichsverss. mit pflanzlich gegerbtem Leder wird hingewiesen. (Cuir techn. 24. 426—27. Leather World 23. 1040. Dyer Calico Printer 66. 571. 17/12. 1931. London, Leathersellers Techn. Coll.) SELIGSBERGER.

D. Woodroffe, *Versuche über die Beständigkeit von Färbungen auf Leder*. Chromgares Ziegenleder wurde gelickert, mit $1\frac{1}{4}\%$ Gambir gebeizt, gefärbt, in Streifen geschnitten u. deren eine Hälfte 3 Sommermonate hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die tabellar. zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß bas. Farbstoffe außer Auramin, Safranin, Rhodamin u. Methylviolett sehr stark abgeschwächt werden, dagegen die untersuchten sauren Farbstoffe mit Ausnahme der blauen wenig leiden. Die Direktfarbstoffe waren am beständigsten. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 15. 593—96. Dez. 1931.) SELIGSBERGER.

H. C. Merrill, *Synthetische Gerbstoffe beim Färben von Chromledern*. An Stelle von oder zusammen mit vegetabil. Gerbstoffen eignen sich auch synthet. Gerbstoffe als Beizen für Chromleder, das gefärbt werden soll; der mit ihnen erzielte Effekt ist bei bas. Farbstoffen besonders günstig. Die prakt. Erfahrungen bei Anwendung synthet. Gerbstoffe zu dem genannten Zweck, besonders bzgl. pH-Einstellung, werden besprochen. Um die Farbe von substantiven, sauren oder Alizarinfarbstoffen zu vertiefen, kann die Behandlung mit synthet. Gerbstoffen auch nach der Färbung erfolgen; die gleiche Wrkg. ist durch eine pH-Erniedrigung zu erzielen. Zum Schluß führt Vf. eine Liste brauchbarer National-Farbstoffe an. (Dyestuffs 32. 52—55. 1931.) SELIGSBERGER.

W. Vaskovich, *Die Gerbextrakte der letzten Jahre*. Unterr. an Gerbstoffextrakten (Quebracho, Fichtenrinde u. jugoslaw. Kastanien- u. Eichenholzextrakte, ferner Mimosa, Mangrove, Valonea, Gambir u. Sulfitcellulose) aus den Jahren 1925—30 hinsichtlich ihres Geh. an Gerbstoff, Nichtgerbstoff, W. u. Unlöslichem. Die Werte für das Verhältnis Gerbstoff:Nichtgerbstoff werden älteren Werten von SMAIC u. WLADIKA (C. 1921. IV. 486) gegenübergestellt. (Collegium 1931. 615—25. Okt. Vers.-Anst. f. Lederind. Wien.) SELIGSBERGER.

Julius Zellner, *Über Nichtgerbstoffe von Rinden*. Auf Grund früherer Unterr. von Vf. u. Mitarbeiter (letzte Mitt. vgl. C. 1931. I. 297) wird eine Übersicht über die in W. I. u. nicht in W. I. Rindenextraktstoffe verschiedener Bäume gegeben u. diese näher erläutert. Aus einer besonderen Tabelle sind die Mengen der einzelnen Stoffe oder Stoffgruppen in % der Trockensubstanz zu ersehen. (Collegium 1931. 605—09. Okt. Vers.-Anst. f. chem. Ind. Wien.) SELIGSBERGER.

A. Kraus, *Herstellung von Lederdeckfarben*. (Paint and Colour Record 1. 5. 1931.) SCHEIFELE.

E. Stiasny und J. Gordon Parker, *Bericht über die Arbeiten der europäischen Kommission für quantitative Gerbstoffanalyse*. Die Arbeitsvorschriften für die letztjährigen Vergleichsverss. über die Best. des Unlöslichen u. der Nichtgerbstoffe in vegetabil. Gerbextrakten werden mitgeteilt u. die Ergebnisse der Teilnehmer nebst den dabei gewonnenen Erfahrungen bekanntgegeben. Einzelheiten vgl. Original. (Collegium 1931. 760—88. Nov. 1931.) SELIGSBERGER.

K. Klanfer, *Mikromethoden und Gerbereichemie*. Aufgabenkreis u. Leistungsfähigkeit der Mikrochemie werden besprochen u. ihre Anwendbarkeit in der Gerbereipraxis empfohlen. Hierfür kommen Unterr. von Rohhautschäden u. Lederausschlägen besonders in Frage. Wenn ein Ausschlag auf Sulfat geprüft werden soll, wird ein Stäubchen in W. gel. u. nach Zusatz von 1 Tropfen essigsaurer Benzidinlg. mkr. die Bldg. der Benzidinsulfatkrystalle verfolgt. Chloride lassen sich durch Überführung in CrO_2Cl_2 in einem einfachen App. charakterisieren, der näher beschrieben wird. Hierbei wird eine den CrO_2Cl_2 -Dämpfen ausgesetzte Diphenylcarbazidlg. violett gefärbt. S (aus S-Flecken oder im Zweibad-Cr-Leder) wird nachgewiesen, indem man die Probe mit 5% ig. alkal. Na_2SO_3 -Lsg. erwärmt u. nach Erkalten die Jod-Azidrk. (C. 1928. II. 1592) ausführt. Die wichtigsten spezif. Nachweise u. Tüpfelrkk. der bei der Lederanalyse in Betracht kommenden Anionen u. Kationen sind tabellar. zusammengestellt. Ferner werden Hinweise auf mikrochem. Arbeitsmethoden bei der Gewichts- u. Maßanalyse gegeben; besonders das Arbeiten mit den EMICHschen Filterstäbchen wird beschrieben. (Collegium 1931. 634—42. Okt. Wiener Lederind. A.-G. Rannersdorf b. Wien.) SELIGSBERGER.

A. Küntzel und B. Pototschnig, *Einfacher Apparat zur Bestimmung der Prallhei und des „Verfalls“ von Blößen*. Vf. besprechen verschiedene Konstruktionen von Meßapp., die weniger der prakt. Beizkontrolle als vielmehr der wissenschaftlichen

Unters. der Beizwrkg. auf den Blößenzustand dienlich sein sollen. Am besten geeignet erschien ein Dickenmesser nach dem ZEISS'schen oder RANDALL & STICKNEYS'schen Konstruktionsprinzip, mit einer Abänderung zum Be- u. Entlasten des damit zu untersuchenden Blößenstückes; seine Dickenzunahme nach möglichst vollkommener Entlastung gilt als Maßstab für den Prallheitsgrad. Eine Messung mit dieser Vorr. wird beschrieben. Vers.-Ergebnisse sollen später mitgeteilt werden. (Collegium 1931. 647—52. Okt. Darmstadt, Techn. Hochsch.)
SELIGSBERGER.

Th. Fasol, *Untersuchungen an Gerbstoffen und gerbstoffhaltigen Lösungen*. Die Fällung von Nichtgerbstoffen mit frisch geglühtem MgO ergab stets niedrigere Resultate als die Filtermethode u. erwies sich ferner als abhängig von der Menge des angewendeten MgO, von der Konz. der Gerbst. u. vom pH-Wert. In zuckerhaltigen Lsgg. wurden mit steigenden MgO-Mengen fallende Werte für den Zuckergeh. gefunden. Die Feststellung von Säuren in Gerbstofflsgg. gelang auf einfache Art durch konduktometr. Titration nach KOLTHOFF. Auch der Säuregeh. von Lederauszügen ließ sich auf diese Weise ermitteln; dabei wurde die von KUBELKA vorgeschlagene Abänderung der INNESS'schen Methode zur Erkennung von starken u. schwachen Säuren herangezogen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit einen Knickpunkt in den Titrationskurven hervorrufen. (Collegium 1931. 610—15. Okt. Vers.-Anst. f. Lederind. Wien.)
SELIGSBERGER.

Atlas Ago Chemische Fabrik Akt. Ges. und Viktor Scholz, Mölkau-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Schuhbestandteilen* durch Auflösen von n. Linoxyn oder Walton- oder Taylorlynnoxin, zweckmäßig im Autoklaven, in organ. Lösungsm. Aus der erhaltenen Lsg. wird das Lösungsm. durch Abdampfen entfernt u. das verbleibende Lösungslinoxynöl mit Nitrocelluloselsgg. u. ev. Füll- u. Farbstoffen gemischt, sowie auf Schuhbestandteile weiter verarbeitet, d. h. Schuhbestandteile werden mit dieser Mischung getränkt. Eventuell wird die M. nach Verdampfen des Lösungsm. selbst zur Herst. von Schuhteilen verformt. (Schwz. P. 146 838 vom 14/3. 1929, ausg. 16/7. 1931.)
BRAUNS.

J. Kókény und A. Szedlay, Budapest, *Konservierungsmittel für Schuhsohlen* wird hergestellt, indem man 50—60% Leinöl u. 50—40% Paraffin bei 80° mischt, dann in Formen gießt u. auskühlen läßt. Die gereinigten Schuhsohlen werden mit dem verflüssigten Mittel innerhalb von 4—6 Wochen 2—3-mal eingeschmiert. (Ung. P. 87 518 vom 29/4. 1921, ausg. 2/3. 1931.)
G. KÖNIG.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

O. Gerngross, *Leim und Gelatine*. (Vgl. C. 1930. I. 927.) Die Qualitätsverschlechterung von Gelatine u. Leim vor allem durch zu langes oder zu hohes Erhitzen der Lsgg. besteht vorwiegend in einer Desaggregation der Proteinmicelle, zu der auch ein hydrolyt. Abbau der das Micell aufbauenden Hauptvalenzketten kommt. Im Röntgenbild äußert sich die Desaggregation durch Verschwinden der Krystallinterferenzen (GERNGROSS, TRIANGI u. KÖPPE, C. 1930. II. 1863). Es werden die Bestd. des W.-Geh. des Glutinh. (vgl. LENK, C. 1927. I. 220 u. GERNGROSS u. MAIER-BODE, C. 1930. I. 626) der Viscosität, Gallertfestigkeit, Fugenfestigkeit u. des F. besprochen. Die letztere besteht darin, daß man im untersten Teil von Glasröhrchen bestimmter Größe ein Gelatinepföpfchen erstarren läßt. Die so präparierten Teströhrchen werden in ein mit W. gefülltes Becherglas gehängt, das allmählich erwärmt wird (Abb. im Original), der F. wird am Thermometer abgelesen, sobald die im Röhrchen befindlichen Gelatinepföpfchen durch den W.-Druck emporgehoben werden. (Erste Mitt. Neuen Int. Verbandes Materialprüfungen Gruppe C. 136—44. 1930.)
GERNGROSS.

O. Gerngross und H. Heidrich, *Über Chromlederleime*. Der Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL) sieht bisher für Lederleime (aus Chromledersalzspänen) Viscositäten von 2—3 Engler.^o bei 40° u. 17³/₄% handelsübliche Leimsubstanz vor. Sowohl die Unters. im Laboratorium nach modernem Verf. hergestellter Leim, wie solcher Leime aus einer Fabrik zeigen jedoch Werte von 3,2—8,3 E.^o bei pH-Werten von 6,4—6,9, so daß dem fortgeschrittenen Stand der Technik zufolge bei Neuherausgabe der RAL-Bedingungen diese höheren, Hautleimen entsprechenden Viscositätszahlen zu berücksichtigen sind. Auch die Fugenfestigkeitswerte u. Gallertfestigkeiten, bzw. Elastizitätsmoduli der Dehnung dieser Lederleime entsprechen ganz solchen

von Hautleimen. Für die Fugenfestigkeitsprüfung wurde das von SAUER (C. 1930. II. 1481) modifizierte RUDELOFFSche Verf. verwendet. In Anbetracht der kleinen Verleimungsfläche (6,25 qcm) ist eine besonders sorgfältige Zurichtung der hölzernen Probekörper notwendig, wenn man zuverlässige (nicht zu niedrige) Werte erzielen will. (Kunstdünger u. Leim 28. 249—53. 1931.) GERNIGROSS.

A. Beythien, *Über Speisegelatine*. Vf. empfiehlt als Höchstgeh. 0,125% SO₂. (Kunstdünger u. Leim 28. 516—19. 15/12. 1931. Dresden.) GROSZFIELD.

Henri Calmels, *Ein unbekanntes Verfahren des Gelatinegusses*. Durch Eintauchen von gefirnisten Holzformen in h. fl. Gelatineslg. wird eine Gelatinehaut erzeugt, die nach dem Erstarren u. der Abnahme von der Holzform in einer evakuierbaren Gipsform in die gewünschte Gestalt gebracht wird. Beschreibung des Verf. mit Abbildungen. (Rev. gén. Matières plast. 7. 643—47. Nov. 1931.) KÖNIG.

L. Arndt, *Über Metallkitten*. Prakt. Rezepte für die Herst. von Wasserglaskitten u. Kitten, die eine gute Bindung zwischen Glas u. Metall gewährleisten. (Ztschr. ges. Gießereipraxis 52. Nr. 50. Modellbau. 31—32. 13/12. 1931.) NIKLAS.

Fr. Mentzel, *Zur Feststellung der Klebrigkeit von Farbfilmen und anderen Klebmassen*. (Vgl. SALVATERRA u. ZEPPELZANER, C. 1931. II. 1636; vgl. auch C. 1931. II. 3712.) Beschreibung u. Anwendung eines Klebfähigkeitsprüfers für Raupenleime, der sich auch zur Best. der Klebrigkeit von Anstrichfilmen eignen dürfte. (Farben-Ztg. 37. 71—72. 10/10. 1931.) SCHEIFELE.

Friedrich Mentzel, *Zur Methodik der Prüfung von Raupenleimen im Laboratorium*. (Vgl. C. 1931. II. 3380 u. 3712.) Kurzer Bericht über Vers., die langwierige Prüfung im Freien durch Verh. gegen verschiedene Temp., Beregnung usw. im Laboratorium zu ersetzen. Das Hartwerden der Leime beruht vermutlich auf Oxydation u. wird dadurch vielleicht einer Schnellunters. zugänglich. (Kunstdünger u. Leim 28. 532 bis 535. 15/12. 1931.) GROSZFIELD.

Akt.-Ges. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Deutschland, *Herstellung von Gelatine aus Knochen*. Man behandelt die Knochen mit einer Säuremenge, die nicht ausreicht, die gesamte anorgan. Substanz zu lösen u. darauf mit h. W. — Z. B. läßt man auf 1000 kg Knochen von Grießgröße 24 Stdn. 2000 l HCl von 7 1/2% einwirken an Stelle der theoret. notwendigen Menge von 5000 l, wäscht sie aus u. behandelt sie mehrfach mit h. W., wobei der größte Teil der Gelatine ausgezogen wird, obwohl man nur 40% der notwendigen Säuremenge angewendet hat. Den Rest der Gelatine kann man mit gespanntem Dampf gewinnen. (F. P. 711 104 vom 13/2. 1931, ausg. 4/9. 1931. D. Prior. 13/2. 1930.) SARRE.

I. F. Laucks, Inc., Scattle, V. St. A., *Verbinden von Holz- und anderen Flächen*, gek. durch die Verwendung eines fein verteilten trockenen Klebmittels, das man durch Druck u. gegebenenfalls auch Hitze in Ggw. von Feuchtigkeit zum Abbinden bringt. Man verwendet z. B. Casein, Kleber, das Protein der Sojabohne, des Hanf-, Baumwoll-, Leinsamens, der Erdnuß usw., gegebenenfalls mit Zusatz von bas. Salzen, auch mit Krystallwasser, z. B. Na₂PO₄, ferner von NH₄OH, Erdalkalisalzen, Härtungsmitteln, wie Paraformaldehyd u. Cr-Salzen, S-Verbb., wie CS₂, fungiciden, baktericiden u. insekticiden Substanzen usw. Frische grüne Holzplatten können durch die genannten Klebstoffe ohne Zusatz von Feuchtigkeit verbunden werden. (E. P. 356137 vom 25/3. 1930, ausg. 1/10. 1931.) SARRE.

I. F. Laucks, Inc., Seattle, V. St. A., *Verbinden von Holz- und anderen Flächen*, gek. durch die Verwendung von in der Hitze koagulierbarem, wasserlöslichem Protein, wie Blut-, Ei-, Milchalbumin, in trockener, pulveriger Form in Ggw. von Feuchtigkeit, das durch Druck u. Hitze zum Abbinden gebracht wird. (E. P. 356 138 vom 25/3. 1930, ausg. 1/10. 1931.) SARRE.

Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen*, dad. gek., daß eiweißhaltige Pflanzenstoffe, z. B. ölhaltiges bzw. entöltes Sojabohnenmehl oder Pflanzeneiweiß, in Phenol, dessen Homologen oder Substitutionsprodd. bei gewöhnlicher Temp. verflüssigt oder gequollen werden. — Z. B. verrührt man 50 g Sojabohnenmehl mit 100 g 80%ig. Phenol u. verwendet die so gewonnene Paste zum Verleimen von Furnieren. (D. R. P. 540 790 Kl. 22i vom 18/2. 1930, ausg. 28/12. 1931.) SARRE.