

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band I.

Nr. 19.

11. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Speter, *Über die Aussprache-Betonung des Wortes „Reagens“*. Das Wort Reagens muß auf der ersten Silbe betont werden, da das Wesentliche der Wort-Bedeutung nicht in der „Wirkung“ schlechthin, sondern in der „Rück“-Wirkung zu sehen ist. (Chem.-Ztg. 56. 228. 19/3. 1932.) LESZYNSKI.

Charles B. Hurd, *Ein Experiment über eine bimolekulare Reaktion für das physikalisch-chemische Laboratorium*. Unterrichtsvers. über die Verseifung von Äthylacetat. Verfolgung der Rk. durch Messung der elektr. Leitfähigkeit. (Journ. chem. Education 9. 513—16. März 1932. Schenectady, N. Y., Union Coll.) LESZYNSKI.

Victor E. Reef, *Die Bestimmung des Äquivalentgewichts von Magnesium*. Unterrichtsvers. zur Best. des Äquivalentgewichts von Metallen durch Verdrängung des H aus HCl. (Journ. chem. Education 9. 524—26. März 1932. St. Louis, Missouri, Stowe Teachers Coll.) LESZYNSKI.

Walter Kinttof, *Die Oxydoreduktion in der organischen Chemie*. I. Begriff u. Bedeutung der Oxydoreduktion. II. Behandlung der Oxydoreduktion im Unterricht. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 45. 68—75. März/April 1932. Greiz.) LESZYNSKI.

E. M. Brumberg und **S. I. Wawilow**, *Über eine neue Methode zur Prüfung der Gesetze der Brownschen Bewegung*. Es wird eine Formel für die mittlere Fläche abgeleitet, die ein BROWNSCHES Teilchen während einer bestimmten Zeit im Schfeld des Mikroskops beschreibt. Die Formel hat den Vorteil, daß sie die Dimensionen des Teilchens nicht enthält. Die Formel wird experimentell nachgeprüft. (Ztschr. Physik 73. 833—43. 15/1. 1932. Moskau, Physikal. Inst. d. Univ.) DÜSING.

F. M. Schemjakin, *Zur Frage der natürlichen Klassifikation chemischer Verbindungen*. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.]: Chimicheskii Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii) 1 (63) 359—66. 1931. — C. 1931. I. 2573.) KLEV.

Washirô Eda, *Über die vermutete Allotropie des Blei*. Wiederholt wurden in der Literatur Angaben über allotrope Modifikationen des Pb gemacht. Vf. bestimmt die Härte von Pb-Einkristallen, die erst getempert u. dann von 100—300° abgeschreckt worden sind; ferner werden Härtemessungen bei höheren Temp., bis 300° durchgeführt. Die Resultate zeigen keinerlei Diskontinuität, so daß das Vorhandensein einer allotropen Modifikation unwahrscheinlich gemacht wird. Messungen mit polykristallinen Pb-Proben zeigen zwar ein plötzliches Ansteigen der Härte bei der Abschrecktemp. von 200°; dieser Effekt ist aber wahrscheinlich sekundärer Art u. auf eine Aggregation der kleinen Krystalle zurückzuführen. Widerstandsmessungen, Röntgenunterss. u. differentialthermoanalyt. Messungen führen auch zu dem Resultat, daß zwischen 20 u. 200° nur eine Pb-Modifikation besteht. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 715—25. Dez. 1931.) JUZA.

Yosiharu Matuyama, *Über die Frage der Allotropie von weißem Zinn und das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Zinn-Cadmium*. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 649—80. Dez. 1931. — C. 1931. II. 3185.) JUZA.

A. F. Kapustinsky, *Verfahren zur Untersuchung der thermischen Dissoziation von Metalloxyden, -sulfiden und -halogeniden*. Vorl. Mitt. Messung der Gleichgewichtskonstanten von Rkk. der Metalloxyde, -sulfide u. -halogenide mit H₂ kann allgemein zur Ermittlung der Affinitätsgrößen von Metallen zu den betreffenden Metalloiden führen. Eine semipermeable Membran aus Pt, Pd o. dgl., durchlässig für H₂, nicht aber für Halogene, S u. deren H-Verbb. ermöglicht ein neues, genaues u. vereinfachendes Verf. therm. Gleichgewichte zwischen H₂ u. Metallsalzen direkt zu bestimmen. Die dazu nötige Apparatur wird in ihren einzelnen Teilen vom Vf. beschrieben. Die Brauchbarkeit wurde an der Red.-Rk. Ag₂S-H₂ geprüft. Die erhaltenen Werte schließen sich befriedigend an schon bekannte Daten an. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem.

38. 114—17. März 1932. Moskau, Therm. Lab. v. E. V. BRITZKE, Inst. f. angew. Mineralogie.) E. HOFFMANN.

William John Howells, *Binäre Systeme von Carbamid mit einigen Metallnitrat*en. (Vgl. C. 1931. I. 1231.) Das therm. Diagramm des Systems Carbamid- LiNO_3 zeigt drei Abschnitte mit den beiden eutekt. Punkten bei 71 u. 98,5° bzw. 18,8 u. 50% LiNO_3 , u. einem dazwischenliegenden Maximum bei 36,5% LiNO_3 (F. 126°), entsprechend einer Verb. $\text{LiNO}_3, 2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Im ersten eutekt. Punkt sind Carbamid u. die Verb. die festen Phasen, im zweiten das Nitrat u. die Verb. — Das therm. Diagramm des bis 47,2% Nitrat untersuchten Systems Carbamid- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zeigt einen eutekt. Punkt bei 88° u. 21% Nitrat u. ein scharfes Maximum bei 151,5° u. 40,5% Nitrat, entsprechend einer Verb. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. — Das System Carbamid- KNO_3 hat einen eutekt. Punkt bei 109,5° u. 24,5% Nitrat; der rechte Zweig der Schmelzkurve zeigt einen kleinen Knickpunkt bei 129°, entsprechend der Umwandlung von rhomboedr. zu rhomb. KNO_3 . — Die (NH_4) -, *K*-, *Na*-, *TL*-Nitrate zeigen im geschmolzenen Carbamid eine mit steigender Nitratkonz. wachsende mol. Assoziation. Dagegen steigen für die Nitrate von Li, Ca, Ag die mol. Depressionen mit wachsender Konz., was einer Verminderung an aktivem Lösungsm. in der Schmelze durch Verb. der gel. Stoffe mit dem Lösungsm. entspricht. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3208—12. Dez.) COHN.

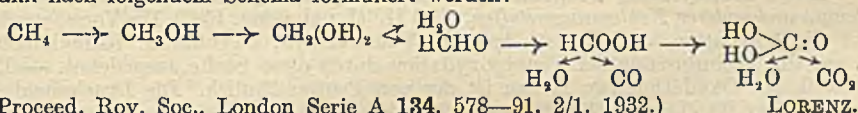
S. Roginsky und L. Rosenkewitsch, *Bemerkungen zur Geschwindigkeitskonstante mono- und bimolekularer Reaktionen*. (Vgl. C. 1931. II. 672, 1381.) Die Aktivierungsenergie bei mono- u. bimolekularen Rkk. wird als Potentialschwelle für den Eintritt einer Umgruppierung der Teilchen bezeichnet. Zur Veranschaulichung dient eine Kurve, die in das Potential-Kernabstandsdiagramm eines Moleküls eingezeichnet wird u. die nach Art eines neuen Terms, der im Unendlichen die gleiche Höhe wie das Potentialminimum besitzt, die gewöhnliche FRANCKSCHE Kurve schneidet. Am Schnittpunkt *C* laufe ein der Prädissoziation analoger Vorgang ab. Die Frage der Beziehung der Konstanten *A* u. *B* in der Geschwindigkeitsformel $K = B \cdot e^{-A/RT}$ gemäß $|A - Q|$ wird diskutiert, neue Beobachtungen anderer Vff. werden in Beziehung dazu gesetzt. Auf einige Schwierigkeiten betreffs des Mechanismus der Übertragung von Aktivierungsenergie wird hingewiesen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 103—14. Dez. 1931. Charkow, Ukrain. Physik.-techn. Inst.) BEUTLER.

Philip D. Brass und Richard C. Tolman, *Versuche über die Dissoziationsgeschwindigkeit von Stickstofftetroxyd*. Vff. besprechen zunächst krit. die bisherigen Verss., das N_2O_4 - NO_2 -Gleichgewicht nach der akust. Methode zu untersuchen. Sie selbst lassen N_2O_4 mit einem schroffen Druckabfall durch ein Pt-Diaphragma strömen u. messen die Temp. des Gases vor u. an einigen Stellen nach dem Durchströmen des Diaphragmas. Aus der Strömungsgeschwindigkeit u. der bei der Druckverminderung infolge der Dissoziation auftretenden Abkühlung des Gases wird die Dissoziationsgeschwindigkeit berechnet. Zwei Fehlerquellen beeinträchtigen die Verss.: Erstens ist es fraglich, ob man den Gasstrom unmittelbar nach Passieren des Diaphragmas tatsächlich als homogen ansehen kann, oder ob mit dem Vorhandensein einzelner Gasstrahlen gerechnet werden muß, u. dann bietet die genaue Durchführung der Temp.-Messung ziemliche Schwierigkeiten. Die Temp.-Erniedrigung des Gases nach dem Durchströmen des Diaphragmas ist etwa 30°, etwa 1 cm vom Diaphragma entfernt gemessen. Es folgt im Laufe der beiden nächsten cm ein weiteres schwaches Sinken der Temp., u. dann Temp.-Konstanz u. schwaches Ansteigen infolge der Wärmestrahlung der Umgebung. Blindverss. mit Äthylchlorid zeigen nur ein sehr schwaches Absinken der Temp. hinter dem Diaphragma, das vermutlich auf einen schwachen JOULE-THOMSON-Effekt zurückzuführen ist. Um die Größe der Wärmeübertragung von den Wänden des Rk.-Rohres auf das Gas beurteilen zu können, werden Verss. mit Äthylchlorid bei höherer Temp. des Gasmantels, der das Rk.-Rohr umgibt, durchgeführt. Als Resultat einer ziemlich weitläufigen Berechnung ergibt sich die spezif. Dissoziationsgeschwindigkeit zu 15 sec^{-1} für etwa -6° , u. einen Druck von etwa 5 mm. Die Umrechnung auf 1 at u. 25° ergibt $2,2 \cdot 10^4$, wenn als Aktivierungswärme 13 000 cal angenommen wird. Den Werten darf keine große Genauigkeit zugeschrieben werden. Wenn die Ausbildung von Gasstrahlen hinter dem Diaphragma bei der Berechnung berücksichtigt werden muß, was bis jetzt noch nicht geschehen ist, würden sich höhere Werte für die Dissoziationsgeschwindigkeit ergeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1003—20. März 1932. Pasadena, California, Gate Chem. Lab., Inst. of Technology.) JUZA.

William A. Bone und R. E. Allum, *Die langsame Verbrennung von Methan*. (Vgl. C. 1932. I. 781.) Untersucht wird die Rk. zwischen CH_4 u. O_2 in Mischungen

3, 2 u. 1 CH₄ + 1 O₂ u. CH₄ + 1,86 O₂ bei n. Druck u. Temp. zwischen 423 u. 447° in der von Vff. beschriebenen App. (vgl. BONE u. HILL, C. 1931. I. 1059). Die langsame Rk. zwischen diesen beiden Stoffen in diesem Temp.-Bereich ist homogen; während der Induktionsperiode erfolgt eine nur sehr geringe Druckänderung. Ein Peroxyd ist während dieses Stadiums nicht nachzuweisen, wie auch in den anderen Stadien der Rk. nicht. Im Einklang damit reagiert auch das Gemisch 2 CH₄ + O₂ (u. nicht CH₄ + O₂, wie es die Peroxydtheorie erfordert) am besten. In der folgenden „Rk.“-Periode erfolgt ein steter Druckanstieg (wenn die Kondensation von W.-Dampf verhindert wird), bis die Rk. beendet ist. Rk.-Prodd. sind H₂O, CO u. CO₂; als Zwischenprod. wird HCHO nachgewiesen. Füllung des Rk.-Gefäßes mit Quarzscherben verzögert die Induktions- u. Rk.-Periode; beide werden beschleunigt durch W.-Dampf, CH₃OH, HCHO, J₂ u. N₂O₅ (bei 447° wird durch die Zusätze die Induktionsperiode unterdrückt). Analyse zu verschiedenen Zeiten der Rk. ergibt: Am Ende der Induktionsperiode ist 0,17% HCHO u. etwa ebensoviel H₂O, jedoch kein CO oder CO₂ vorhanden. Während der Rk.-Periode bilden sich hauptsächlich CO, CO₂ u. H₂O; das CO/CO₂-Verhältnis ist hoch u. bleibt konstant 10 in der Mitte der Rk. C u. H₂ wurden niemals beobachtet. Die relative Geschwindigkeit der CH₄-Abnahme nimmt mit fortschreitender Rk. ab, die der O₂-Abnahme zu; dies zeigt an, daß die Zwischenprod. sehr rasch oxydiert werden.

Die Ergebnisse sprechen für die Gültigkeit der Hydroxyltheorie der KW-stoff-Oxydation u. geben kein Anzeichen für die Gültigkeit der Peroxydtheorie. Die Oxydation kann nach folgendem Schema formuliert werden:



(Proceed. Roy. Soc., London Serie A 134. 578—91. 2/1. 1932.)

LORENZ.

D. M. Newitt und A. E. Haffner, *Die Bildung von Methylalkohol und Formaldehyd bei der langsamen Verbrennung von Methan bei hohen Drucken.* (Vgl. BONE, C. 1931. I. 3667.) Die von dem im vorst. Ref. geschilderten Rk.-Mechanismus geforderte Anfangsstufe CH₃OH ist bisher noch nicht nachgewiesen worden. Da die Bldg. von CH₃OH nach 2 CH₄ + O₂ = 2 CH₃OH unter Vol.-Kontraktion erfolgt, erscheint es möglich, bei hohen Drucken u. niedriger Temp. (zur Verlangsamung der Weiteroxydation) CH₃OH zu fassen. Um die Rk.-Wärme rasch abzuleiten, werden Rk.-Gemische 8,1 CH₄ + O₂ oder 2 CH₄ + O₂ + 6-facher Überschuß eines Fremdgases (N₂, CO₂, H₂O zur Verdünnung zugegeben) untersucht. Die meisten Vers. werden bei 100 at u. ~ 350° durchgeführt; die Zwischen- u. Endprod. der Rk. werden analysiert: Qualitativ wird CH₃OH nachgewiesen als Methylsalicylat oder als Methyl-p-nitrobenzoat, quantitativ nach der Methode von FISCHER u. SCHMIDT. — Einer kurzen Induktionsperiode folgt eine rasche Rk., die überwiegend heterogen abläuft. Kurz nach Einsetzen der Rk.-Periode kann CH₃OH nachgewiesen werden; seine Menge steigt zunächst mit fortschreitender Rk. an, um am Ende leicht abzufallen. Peroxyde sind mit Titansulfat nicht nachzuweisen, wie auch H₂ nicht. Das CO/CO₂-Verhältnis wächst im allgemeinen mit fortschreitender Rk. (z. B. von 0,31 auf 1,45). — Bei Änderung des Druckes verschiebt sich das Temp.-Optimum für die Bldg. von CH₃OH u. HCHO; bei steigendem Druck wächst das Verhältnis CH₃OH/HCHO. — Bis 22% CH₃OH (bezogen auf umgesetztes CH₄) wurden gefunden. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 134. 591—604. 1932.)

LORENZ.

R. Spence, *Die langsame Verbrennung von Acetylen.* BODENSTEIN (C. 1931. II. 5) nimmt in seiner Theorie der Acetylenoxydation an, daß die Kettenlänge gering ist. Vf. beschreibt Vers., die beweisen, daß die Rk. an der Oberfläche des Rk.-Gefäßes sehr langsam abläuft. Es wird angenommen, daß Rk.-Ketten von der Oberfläche ausgehen, sich in der Gasphase verzweigen u. an den Gefäßwänden wieder abgebrochen werden. (Nature 128. 153. 1931. Princeton, N. J. Frick Chem. Lab.)

LORENZ.

Lloyd Montgomery Pidgeon und Alfred Charles Egerton, *Die Oxydation von Pentan und anderen Kohlenwasserstoffen.* Teil I. Die Kinetik der Pentanoxydation wird nach einer stat. Methode untersucht. Die Temp., bei der rasche Rk. einsetzt, wächst mit abnehmendem Gesamtdruck u. ist für eine gleichkonz. O₂-KW-stoffmischung am niedrigsten; sie ist in Quarzgefäßen niedriger als in Glasgefäßen u. steigt mit wachsender Oberflächengröße. — Die Rk.-Geschwindigkeit, bei tiefen Temp. nach der langdauernden Induktionsperiode gemessen, führt zu keinen eindeutigen Ergebnissen

für die Temp.-Abhängigkeit; auch die Messungen der Rk.-Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druck u. der Oberfläche führen zu keinen deutbaren Ergebnissen. Bei höheren Temp. nahe der Entzündungstemp. (280°) ist die Rk.-Geschwindigkeit nach Ablauf der Induktionsperiode, während der nur eine geringe Druckänderung erfolgt, über eine größere Zeit konstant; die Aktivierungswärme beträgt etwa 50 000 cal, die Rk.-Ordnung liegt zwischen 2 u. 3. Erhöhung der KW-stoffkonz. vergrößert die Rk.-Geschwindigkeit mehr als die Erhöhung der O₂-Konz. — Der Einfluß von Konz., Druck, Temp. u. Oberfläche auf die Induktionsperiode kann nicht einwandfrei bestimmt werden.

Die Oxydation von Pentan durch O₂ läuft als Kettenrk. ab. Während der Induktionsperiode werden akt. Zentren angehäuft. Die Ketten beginnen in der Gasphase zu laufen u. werden an der Wand abgebrochen. Zusatz von N₂ beschleunigt daher die Rk. Die Rk. beginnt am leichtesten in einer 1 : 1-Mischung, läuft aber dann bei höheren O₂-Konz. besser. Doch der Einfluß der Pentankonz. auf die Rk.-Geschwindigkeit u. die Analyse der Rk.-Prodd. zeigen, daß die ersten Stadien der Rk. von der Anfangskonz. des Pentans abhängig sind. Der erste Schritt der Oxydation ist die Bldg. eines Komplexes zwischen Pentan u. O₂; die Rk. schreitet fort beim Zusammenstoß dieses Komplexes mit einem weiteren Pentanmol. Die Oberfläche spielt wahrscheinlich eine doppelte Rolle: Bis zur Erreichung der Rk.-Temp. läuft die Rk. auf der Oberfläche nach einem besonderen Mechanismus; später bewirkt die Oberfläche ein Abbrechen der Rk.-Ketten. (Journ. chem. Soc., London 1932. 661—76. Febr. Oxford, Clarendon Lab.) LORENZ.

Lloyd Montgomery Pidgeon und Alfred Charles Egerton, *Die Oxydation von Pentan und anderen Kohlenwasserstoffen*. Teil II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden auf die Oxydation von Hexan, Amylen, Valeraldehyd, i-Pentan u. i-Amylalkohol u. auf die Beeinflussung der Pentanoxydation durch diese Stoffe ausgedehnt. — Die Kinetik der Oxydation von Hexan ist der von Pentan ähnlich. Die Druckabnahme bei niedriger Rk.-Temp. (210°) ist wahrscheinlich durch die Bldg. eines nichtflüchtigen Prod. ohne O₂-Verbrauch bedingt. Bei Amylen-O₂-Mischungen 1 : 1 tritt gleichfalls bei niedriger Temp. (215—230°) ein Druckfall ein, der bei hoher O₂-Konz. in Druckkonstanz übergeht. Während dieser Periode scheidet sich keine nichtflüchtige Substanz ab, so daß die Druckreduktion auf O₂-Verbrauch zurückgeführt werden muß. — Valeraldehyd reagiert mit O₂ bei viel niedrigerer Temp. als die vorgenannten Stoffe. Eine 1 : 1-Mischung reagiert bei 80° ähnlich wie Amylen; der Druck sinkt um rund 25% u. steigt dann plötzlich an. Bei höherer O₂-Konz. bleibt der Druck über ein großes Bereich konstant. Die Analyse ergibt, daß annähernd 80% CO₂ gebildet wird; die Oxydation erfolgt also vollständiger als bei den KW-stoffen. Dies u. die niedrige Rk.-Temp. machen es wahrscheinlich, daß die Oxydation von KW-stoffen über Aldehyde geht. — Die Rk.-Temp. von i-Pentan ist die gleiche wie bei n-Pentan, während Amylalkohol erst bei höheren Temp. oxidiert wird.

Die Pentanoxydation bei hoher Temp. (245°) wird durch Amylen oder W. kaum beeinflußt; 10% Valeraldehyd verwischen den scharfen Druckanstieg, der den Beginn der raschen Rk. angibt, so daß über den Einfluß von Valeraldehyd nichts ausgesagt werden kann. — Die Pentanoxydation bei niedriger Temp. (220°) wird durch Valeraldehyd stark beschleunigt; die Induktionsperiode ist abgekürzt, die Folge-Rk. etwas verzögert. Hexan verkürzt die Induktionsperiode wie die Folge-Rk. Amylen u. Amylalkohol sind ohne Einfluß. Bestimmte akt. Prodd. der Oxydation der einen Verb. können also Rk.-Ketten der zweiten Verb. auslösen. Der negative Effekt von Amylen zeigt, daß der Oxydation von KW-stoffen keine Dehydrierung vorausgeht. — Einige Verss. mit Pb(C₂H₅)₄ zeigen, daß die Antiklopfwrkg. am größten ist, wenn die Verb. zunächst oxidiert wird. (Journ. chem. Soc., London 1932. 676—86. Febr. Oxford, Clarendon Lab.) LORENZ.

Shin'ichirō Hakomori, *Über die Reaktionen einiger Metallionen bei Gegenwart von organischen Säuren*. Es werden Rkk. von Mo, Ti, V, Fe, Cr, Al, Cu, Ni, Co, U, Be, Pb, Zr u. Mn in Lsgg., die Oxal-, Citronen-, Malein- oder Bernsteinsäure enthalten, untersucht u. spektrograph., ultramikroskop., colorimetr. u. durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Bei Mo wird die Gelbfärbung der Lsg. bei Zusatz von H₂O₂ zu einer MoO₄-Lsg. colorimetr. untersucht u. zwar in Lsgg., die wechselnde Mengen von Mineralsäuren oder den oben angegebenen organ. Säuren enthalten. Die Intensität der Gelbfärbung nimmt bei Anwesenheit der organ. Säuren stark zu. Dagegen beeinflussen die organ. Säuren die Farbrkk. des Ti u. V mit H₂O₂ nicht. Die weiteren angeführten Metalle werden auf ihr Vermögen, mit den genannten organ. Säuren Komplexsalze zu bilden,

untersucht; der Nachweis erfolgt zum Teil absorptionspektroskop. u. zum Teil konduktometr. Es wird eine tabellar. Übersicht über die zahlreichen gefundenen Komplexverb. gegeben. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 736—63. Dez. 1931.) JUZA.

William F. Waldeck, George Lynn und Arthur E. Hill, Löslichkeiten von Salzen in Wasser bei höheren Temperaturen. I. Löslichkeit von Natriumcarbonat zwischen 50 und 348°. Vf. arbeiten eine Methode zur Löslichkeitsbest. bei hohen Temp. aus, um auf diese Weise Bestst. bis zur krit. Temp. zu ermöglichen. Die Messungen werden in einer Bombe aus Alloghenymetall durchgeführt, an der seitlich ein Ansatz zum Probennehmen angebracht ist. Die Sodalsgg. greifen das Bombenmaterial bei höherer Temp. etwas an, aber doch so wenig, daß dadurch die Verss. nicht gestört werden. Die Genauigkeit ist bei tiefen Temp. 0,1% Na₂CO₃, bei hohen 0,3%. Bei 112,5 ± 1° u. 1,27 at Dampfdruck ist der Übergangspunkt von dem Anhydrid zum Monohydrat. Durch Probenahme kann das Vorhandensein des Anhydrids nachgewiesen werden. Bei steigender Temp. sinkt die Löslichkeit immer weiter, um bei 348° den Wert 0 zu erreichen. Es werden schließlich die Dampfdrucke der gesätt. Lsgg. bis 365° gemessen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 928—36. März 1932. New York, N. Y., Univ., Pittsburgh, Plate Glas Co.) JUZA.

Maurice E. Krahl, Krystallisationsgeschwindigkeiten. Vf. untersucht die Krystallisationsgeschwindigkeiten von unterkühlten organ. Fl. u. eine Parallelität zwischen der maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit u. der Symmetrie des Moleküls aufzudecken. Die Abhängigkeit von dem Molekülbau ist groß, ein systemat. Zusammenhang wird bis jetzt nicht angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1256. März 1932. Baltimore, Maryland, JOHN HOPKINS Univ.) JUZA.

A. Joffé, S. Schurkow und Anton Walther, Über Zerreißfestigkeit von dünnen Fäden und Folien. Die Zerreißfestigkeit von dünnen Glimmerblättchen, Quarz- u. Glasfäden läßt sich in der Form darstellen: $F = aS + bP$, wo S den Querschnitt u. P den Umfang bedeuten. Die Konstante b ist aber viel größer als die Oberflächenspannung. Für zwei Glimmersorten wurde $b = 760$ u. 950 g/cm gefunden. Die Konstante hängt sehr stark von adsorbierten Fl.-Schichten ab. (Ztschr. Physik 73. 778. 15/1. 1932. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) DÜSING.

Davin, Über den elastischen und plastischen Zustand eines zweidimensionalen unendlichen Körpers, der kreisförmig durchbohrt und durch eine gleichförmige Spannung im Unendlichen beansprucht ist. Elastomechan. Rechnung. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 522—24. 8/2. 1932.) EISENSCHITZ.

[russ.] **N. A. Schlesinger, Zur Frage der Verschiebung des Gleichgewichts durch Katalysatoren (Zur Hydratation der Ionen).** Ssaratow: Ogis RSFSR-N. Wolsh. Krajew. Isd. 1931/32. (169 S.) Rbl. 6.—.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. E. Mills, Beziehung zwischen fundamentalen physikalischen Konstanten. Einfache rechner. Beziehungen zwischen der Lichtgeschwindigkeit, der m des Elektrons u. der des Protons, der PLANCKSchen Konstanten, der Elektronenladung, der Gravitationskonstanten u. der BOLTZMANNschen Konstanten. (Science 75. 243. 26/2. 1932. Univ. of South Carolina.) LESZYNSKI.

William D. Harkins, Der Wasserstoffkern von der Masse 2 (Isowasserstoffkern $p_2 e$) als eine Einheit im Atombau. Die Kerne zusammengesetzter Atome können folgende Partikel enthalten: Proton p , Elektron e , Neutron n , α -Partikel $p_1 e_2$ u. Isowasserstoffkerne $p_2 e$. Vf. skizziert kurz, welche Bedeutung diesem viel zelteren für den Atombau zukommt. Die Kerne der Elemente können in folgende 4 Gruppen eingeteilt werden: 1. Gerade Serien = 2 R -Serien (R = Zahl der $p_2 e$ -Einheiten in dem Kern), mit Kernen von der Formel $(p_2 e)_R eS$ (S = Zahl der Extradielektronen in dem Kern). Die zwei Untergruppen dieser Serie sind: 1a) wenn R u. S gerade, u. 1b) R u. S ungerade sind. Beispiele sind: Th bzw. U. Und dann die ungeraden Serien = 2 $R + 1$ -Serien, mit Kernen von der Zus. $(p_2 e)_R (p e) eS$, in denen R entweder ungerade oder gerade ist, wenn S ungerade oder gerade ist. Beispiele: Be bzw. Ac. Die geraden Serien sind als Erweiterungen der radioakt. Serien aufzufassen, da jedes Niveau eine Serie von α -Umwandlungen repräsentiert. Alle Niveaus der ungeraden u. das 0-Niveau der geraden Serie zeigt die Differenz $p_2 e$. Es werden zwei Diagramme, welche die Verteilung der geraden u. der ungeraden Serien über die Elemente veranschaulichen, mitgeteilt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1254—56. März 1932. Chicago, Illinois, Univ.) JUZA.

Arthur E. Ruark, *Natürliche Einheiten für Atomprobleme*. Es werden für die theoret. Behandlung atomist. Probleme 2 natürliche Maßsysteme vorgeschlagen, in denen für die Einheiten von Länge, Zeit u. Masse statt der C.-G.-S.-Werte neue gewählt werden. Die Gleichungen von DIRAC u. SCHRÖDINGER vereinfachen sich dadurch außerordentlich, alle algebraischen Rechnungen (Matrizen) werden übersichtlicher. Durch Wahl der Lichtgeschwindigkeit als Einheit der Geschwindigkeit werden die numer. Zahlen für Energie u. Masse jedes Teilchens gleich. Im System A ist die Längeneinheit die erste BOHRsche Bahn im H-Atom, im System B die Wellenlängenverschiebung bei einer COMPTON-Streuung von 90° (dividiert durch 2π). Das erste (A) System ist besonders geeignet für Probleme in der Atomschale, B für Elektronen u. für Röntgenstrahlen. Die vorgeschlagenen Systeme sind (in C.-G.-S.-Einheiten):

(In C.-G.-S.-Einheiten)	System A.	System B.
Länge	$\hbar^2/4\pi^2 m_0 e^2 = 0,5 \cdot 10^{-8}$	$\hbar/2\pi \cdot m_0 \cdot c = 3,9 \cdot 10^{-11}$
Zeit	$\hbar^2/4\pi^2 \cdot m_0 \cdot c^2 \cdot c = 0,17 \cdot 10^{-18}$	$\hbar/2\pi \cdot m_0 \cdot c^2 = 1,3 \cdot 10^{-21}$
Geschwindigkeit	$c = 3 \cdot 10^{10}$	$c = 3 \cdot 10^{10}$
Masse	$m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$	$m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$
Moment	$m_0 \cdot c = 2,7 \cdot 10^{-17}$	$m_0 \cdot c = 2,7 \cdot 10^{-17}$
Energie	$m_0 \cdot c^2 = 8,1 \cdot 10^{-7}$	$m_0 \cdot c^2 = 8,1 \cdot 10^{-7}$
Wirkung	$\alpha \cdot \hbar/2\pi = 1,4 \cdot 10^{-25}$	$\hbar/2\pi = 1,0 \cdot 10^{-27}$
Ladung	$e/\alpha = 6,5 \cdot 10^{-8}$	$e/\alpha^{\frac{1}{2}} = 5,6 \cdot 10^{-9}$

(Physical Rev. [2] 38. 2240—44. 15/12. 1931. Univ. of Pittsburgh, Dept. of Physics.) BEUTLER.

N. Rosen, *Der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls*. Den Ansätzen von WANG (C. 1928. I. 2691) folgend, wird nach einer Variationsmethode der Grundterm des H₂ berechnet. Dabei werden die Wellenfunktionen für 2 H-Atome angesetzt u. deren Wechselwrgg. in axialer Symmetrie (nicht kugelsymm.) für 3 Entfernungen berechnet. Diese Werte werden in die allgemeine MORSE-Funktion eingesetzt u. so wird die Potentialkurve für den Grundterm gewonnen. Es werden berechnet: Dissoziationswärme 4,02 V (beob. 4,42), Trägheitsmoment 4,66 · 10⁻⁴¹ g · cm² (beob. 4,67 · 10⁻⁴¹), Grundschiwingungsquant 4260 cm⁻¹ (beob. 4380 cm⁻¹). — Im Anhang wird eine Reihe von benutzten Integralen u. Tabellen zu deren Auswertung gegeben. (Physical Rev. [2] 38. 2099—3014. 15/12. 1931.) BEUTLER.

F. W. Aston, *Konstitution des Lithium*. Beschleunigte Anodenstrahlen von Li werden im Massenspektrographen hoher Dispersion untersucht. Die relative Häufigkeit von Li⁷ u. Li⁶ ergibt sich zu 10,2 ± 0,5, woraus sich ein At.-Gew. von $\bar{M} = 6,923 \pm 0,006$ berechnet. Korrektur für die verschiedene Geschwindigkeit von Li⁷ u. Li⁶ wird diesen Wert etwas erhöhen, jedoch nicht soviel, daß Übereinstimmung mit dem Wert von MORAND (Thèse 1927, Paris) 6,94 — im Einklang mit dem chem. Wert — erzielt wurde. — Aus den Bandenspektren berechnete v. WIJK (C. 1931. II. 3425) die relative Häufigkeit zu 7,2. (Nature 128. 149. 1931. Cambridge, Cavendish Lab.) LORENZ.

Ralph M. Melaven und Edward Mack jr., *Die Wirkungsquerschnitte und die Gestalt von gasförmigen Molekülen mit langen Kohlenstoffketten: n-Heptan, n-Octan und n-Nonan*. Vff. bestimmen die Viscosität von n-Heptan, n-Octan u. n-Nonan in dem Temp.-Bereich von 100—250°, berechnen aus diesen Werten die SUTHERLAND-Konstanten u. mit der CHAPMANschen Gleichung die Wirkungsquerschnitte der Moleküle. Diese sind für n-Hexan 445 bzw. 27,7 Å², n-Heptan 337 u. 34,9 u. n-Nonan 276 u. 42,5. Die SUTHERLAND-Konstanten C lassen sich mit der von VOGEL (C. 1914. I. 1803) aufgestellten Gleichung: $C = 1,47 \cdot T_k$, $T_k = K_p$ der Substanz, nicht vereinbaren; diese Gleichung gilt offenbar für große Moleküle nicht. — Vff. vergleichen nun die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte mit den mittleren Querschnittswerten, die sie mit der von ihnen schon früher benutzten Schattenprojektionsmethode (C. 1926. I. 579) unter Verwendung von Molekülmodellen erhalten. Wesentlich ist, daß bei der Berechnung der Querschnitte die Rotation der Moleküle um alle in Frage kommenden Achsen u. die entsprechenden Trägheitsmomente berücksichtigt werden. Experimentelle Werte für Äthan, Propan, Butan u. Isobutan werden den Arbeiten von TITANI (C. 1930. I. 3018) entnommen. Für Äthan nehmen Vff. eine zylind. Gestalt

an, für Propan u. Butan gewinkelte Moleküle von der Gestalt $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ u. $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$. Für Heptan, Octan u. Nonan ist nicht eine gerade, sondern eine in einer Spirale ge-

wundene Kette anzunehmen. Die aus den Modellen berechneten Querschnitte stimmen mit den experimentellen gut überein. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 888—904. März 1932. Columbus, Ohio, State Univ.)

JUZA.

Elmer H. Sperry und Edward Mack jr., *Der Wirkungsquerschnitt des gasförmigen Kohlenstofftetrachloridmoleküls.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Viscosität von gasförmigem CCl_4 zwischen 50 u. 250° bestimmt. Die SUTHERLAND-Konstante ergibt sich zu 335 u. der Wirkungsquerschnitt zu 22,0. Unter Verwendung der Strukturbest. des CCl_4 von MARK u. WIRL (C. 1930. I. 2512) u. der Querschnittsberechnung nach der Schattenprojektionsmethode ist es möglich, den Wirkungsbereich des Cl-Atoms in dem CCl_4 -Molekül anzugeben. Er ist im wesentlichen ebenso groß wie in dem gasförmigen Cl_2 -Molekül. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 904—07. März 1932. Columbus, Ohio, State Univ.)

JUZA.

E. Cremer und M. Polanyi, *Abschätzung von Molekülgitterabständen aus Resonanzkräften.* Die Kräfte im homöpolaren Gitter werden nach LONDON angesetzt als eine Anziehung, deren Potential mit der 6. Potenz der Entfernung abfällt ($\varphi = -C/r^6$) u. deren Konstante C aus der Polarisierbarkeit α u. der Ionisierungsgrenze abgeschätzt wird ($C = \alpha^2 J$) u. eine Abstoßung, die exponentiell abfällt u. von den quantenmechan. Austauschkräften (wie im $1^3\Sigma\text{-H}_2$ -Mol.) herrührt. Die Abstoßungskräfte wirken wegen des steilen Abfalls nur zwischen benachbarten Teilchen, die Anziehungskräfte werden nach geometr. Überlegungen noch für die entfernteren Moleküle angesetzt. Die Sublimationswärme ergibt (nach LONDON) mit guter Näherung die Summe der Anziehungskräfte. Die Durchrechnung ergibt für H_2 einen Gitterabstand (flächenzentriertes Gitter der Molekülschwerpunkte) von 5,1 Å (beob. 4,0 Å) für HCl: > 4,1 Å (beob. 3,8), HBr: > 4,2 Å (beob. 4,1), HJ: > 4,4 Å (beob. 4,4). Für die Halogenwasserstoffe hat die Rechnung sämtliche Elektronen als s -Elektronen angenommen, was zu kleine Werte (daher >) für das Abstoßungspotential ergeben müßte. Die Rotationen sind vernachlässigt; sie müßten die Abstände weiter vergrößern. Die Diskrepanz wird auf die Annahme zu großer Abstoßungskräfte zurückgeführt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 435—42. Nov. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.)

BEUTLER.

F. Hund, *Zur Theorie der schwerflüchtigen nichtleitenden Atomgitter.* Die Eigenfunktionen der Bausteine im Kristallgitter werden betrachtet. Leichtflüchtige Atom- oder Molekülgitter (He , H_2 , HCl , CO_2 , S_2) sind durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten, die einzelnen Teile haben 1^1S_0 -Terme; sie sind Isolatoren. Für Ionengitter gilt das gleiche, sie sind elektrostat. gebundene 1^1S_0 -Terme, über denen erst in größerer Höhe weitere Terme liegen. In Metallen ergeben die Eigenfunktionen der tiefen Terme oder der Ionen u. Elektronen ein Kontinuum; durch geringe Kräfte können daraus Elektronen befreit werden: sie sind deshalb Leiter der Elektrizität. Die Möglichkeit schwerflüchtiger, nichtleitender Atomgitter (Diamant) wird daraus erklärt, daß die Zahl der Valenzelektronen hier die Zahl der Nachbarn jedes Atoms, gleich der Zahl der Eigenfunktionen pro Atom ist. Aus dieser Entartung ergibt sich, daß ein sehr niedrig liegender Term entsteht, in dem jede Bindung einem Elektronenpaar entspricht. Erst in größerer Höhe liegt ein Kontinuum aus den angeregten Termen. Daraus folgen die Eig. als Isolator. (Ztschr. Physik 74. 1—17. 22/1. 1932. Leipzig, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.)

BEUTLER.

Simon Freed, *Elektronenübergänge zwischen einer inneren Schale und den virtuellen äußeren Schalen der Ionen von seltenen Erden in Kristallen.* (Vgl. C. 1931. II. 1251 u. 3451.) Die Lichtabsorption von Einkristallen einiger Salze der seltenen Erden wird bei Zimmertemp., unter fl. Luft oder fl. H_2 mittels H_2 -Lampe im Quarzspektrographen bis 2100 Å untersucht. Krystalle: Ce-Chlorid, -Acetat, -Äthylsulfat; Chloride von Pr, Nd u. La; alle krystallwasserhaltig, ca. 0,2—3 mm dick, durch Verdunsten der gesätt. Lsg. im Exsiccator gezüchtet. — Es werden Elektronenübergänge von der unvollständigen $4f$ -Gruppe zu äußeren Termen ($5s$ u. $5p$ sind besetzt) beobachtet, $5d$ oder $6s$ vermutet, die durch die Gitterfelder verbreitert werden. Diffuse ultraviolette Banden werden in diesem Sinne gedeutet. Ce^{+++} -Salze geben eine sehr diffuse Bande bei 3020 Å u. Absorption von 2700 Å nach Ultraviolett. Isomorphe Lsg. von Ce^{+++} in La^{+++} -Salzen im Verhältnis 1:10 bis 1:5000 zeigen 3 neue diffuse Banden (auch bei Temp. des fl. H_2), bei 2550, 2370 u. 2230 Å, die als Übergang eines scharfen „inneren“ Terms $2F$ zu einem äußeren $5d^2D$ gedeutet werden, der durch die elektr. Gitterkräfte aufgespalten wird. — In Nd^{+++} -Salzen wird eine Absorptionsbande von 2280—2100 Å gefunden, in Pr^{+++} -Salzen keine bis zu 2100 Å herab. — Die Ver-

schiebung der Banden in den Salzen bei Änderung der negativen Ionen u. durch die Temp.-Kontraktion wird erwähnt, die Bandenbreite diskutiert. (Physical Rev. [2] 38. 2122—30. 15/12. 1931. Leyden, Physik. Lab. d. Univ.) BEUTLER.

A. Ferrari und C. Colla, *Chemische und kristallographische Untersuchungen über die komplexen Nitrite. II. Kalium-Nickel- und Kalium-Kobaltdoppelnitrite.* (I. vgl. C. 1932. I. 2003.) Die Verb. $6\text{KNO}_2 \cdot 3\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{K}_4\text{Ni}(\text{NO}_2)_6$ enthalten zum Unterschied gegen die zuvor untersuchten Stoffe (C. 1930. II. 1333) eine von der des $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ verschiedene Atomzahl. Ihre Isomorphie ist darum fraglich. Die Gitterkonstante des einparametrischen $\text{K}_4\text{Ni}(\text{NO}_2)_6$ -Gitters ergibt sich jedoch zu $a = 10,49 \text{ \AA}$, ($\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ hatte $a = 10,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$). Gezeigt wird, daß in neutraler Lsg. CoCl_2 mit KNO_2 zusammen $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ergibt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 511—15. 6/12. 1931. Mailand, Inst. f. allgem. u. physikal. Chem. d. Univ.) SCHNURMANN.

F. R. Terroux und N. S. Alexander, *Die obere Grenze der Energie im β -Spektrum von Thorium C''.* Die Vers. der Vff. erstrecken sich besonders auf das Gebiet hoher Energie des β -Spektrums von ThC'' . Es soll dabei untersucht werden, ob eine scharfe obere Grenze im kontinuierlichen β -Spektrum vorhanden ist oder ob das Spektrum allmählich im Gebiet hoher Energien abfällt. Vff. arbeiten nach der bereits für Ra E verwandten Methode, bei der β -Strahlen horizontal in eine Wilsonkammer eintreten, die in ein vertikales magnet. Feld gebracht wird. Die radioakt. Quelle wurde durch Rückstoß auf einer negativ geladenen Al-Unterlage aus $\text{Th} (\text{B} + \text{C} + \text{C}'')$ erhalten. Die Intensität des $\text{Th} (\text{B} + \text{C} + \text{C}'')$ -Präparates betrug 0,5—0,7 mg Ra-Äquivalent. Die Wilsonkammer war mit O_2 gefüllt. Das magnet. Feld betrug im Durchschnitt 800 Gauss. Für die Ergebnisse wurden 560 Bahnen verwertet. Der energet. stärkste β -Strahl hatte bei diesen Ablenkungsverss. einen H_Q -Wert von 10800. Die Genauigkeit der Messung einer Strahlenbahn betrug im allgemeinen 5%. Aus den Vers. geht hervor, daß kein allmählicher Abfall von merklicher Größe im kontinuierlichen β -Strahlspektrum von ThC'' vorhanden ist. Es können keine β -Bahnen mit $H_Q > 10800$ bei wenigstens 600 Zerfallsprozessen gefunden werden. Die obere Grenze des Spektrums liegt bei $H_Q = 9400$, was etwas höher ist als der von anderen Autoren angegebene Wert. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 28. 115—20. 1932. Cambridge.) G. SCHMIDT.

E. Segré, *Quadrupollinien in den Röntgenspektren.* Alle verbotenen Linien in Röntgenstrahlspektren lassen sich als Quadrupollinien deuten. Von den 8 möglichen Quadrupolübergängen zwischen den K -, L - u. M -Niveaus sind bereits 7 beobachtet. Gezeigt wird, daß die Intensität der Quadrupolstrahlung bei den Röntgenstrahlspektren viel größer als bei den opt. ist, in der Größenordnung mit den beobachteten übereinstimmt u. daß andere Erklärungen für das Auftreten der verbotenen Linien in den Röntgenspektren viel unwahrscheinlicher sind. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 501—05. 6/12. 1931.) SCHNURMANN.

R. Hase, *Emission von Aluminium und seinen Legierungen.* Vf. untersuchte die Strahlungseigg. von Al-Flächen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit, der Temp., der Wellenlänge u. dem Emissionswinkel. Es zeigte sich, daß das künstlich oxydierte Metall eine dem Saphir ähnliche Selektivität der Strahlung besitzt. Durch Beizen der Oberfläche ließen sich bemerkenswert geringe Emissionswerte erzielen. (Ztschr. techn. Physik 13. 145—55. 1932.) FRIESER.

Worth H. Rodebush, *Die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus spektroskopischen Daten.* Zusammenfassender Bericht. Es wird gezeigt, wie die aus Auswertung der Bandenspektren erhaltenen Daten der Rotationskonstanten, Schwingungsquanten u. Dissoziationswärmen in die Formeln der chem. Gleichgewichte eingehen. Die statist. Gewichte aus der Multiplizität der Terme u. die Auswahlverbote für Interkombination (Ortho \rightarrow Parawasserstoff) werden betont, auch die Anwendung der Isotopeneffekte für die Berechnung der Entropie erwähnt. (Chem. Reviews 9. 319—46. Okt. 1931. Urbana, Univ. of Illinois, Dept. of Chem.) BEUTLER.

H. Deslandres, *Einfache Beziehungen des Molekülspektrums zur Molekülstruktur.* (Vgl. C. 1932. I. 1054.) Die früheren Ableitungen werden fortgesetzt. Schwingungsfrequenzen von H_2 , C_2 (aus dem Krystall), N_2 , O_2 , Cl_2 , HCl u. HBr werden in der durch die frühere Formel gezeigten Art in Summanden u. Faktoren zerlegt, in denen die Zahlen der Elektronen in einzelnen Schalen auftreten. Die Schwingungen werden so den Atomen oder auch Ionen (z. B. O^+ u. O^-) zugeschrieben. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1364—65. 28/12. 1931.) BEUTLER.

E. Teller und L. Tisza, *Zur Deutung des ultraroten Spektrums mehratomiger Moleküle*. Die aus verschiedenen ultraroten Schwingungsbanden des CH_4 u. CH_3F , CH_2Cl , CH_2Br u. CH_2J abgeleiteten Trägheitsmomente der Moleküle haben für jede Bande einen anderen Wert. Dies wird darauf zurückgeführt, daß entartete Schwingungen in diesen Molekülen vorliegen u. daß diese einen Drehimpuls besitzen, der einen Beitrag zur Rotationskonstante B liefert. Dieser ist jeweils verschieden für jede Schwingung. Es wird abgeleitet, daß entartete Schwingungen, an denen H-Atome wesentlich beteiligt sind, so anisotrop sind, daß bei der Benutzung von Normalschwingungen (Oberschwingungen u. Kombinationen) große Vorsicht geboten ist. (Ztschr. Physik **73**. 791—812. 15/1. 1932. Göttingen, Physikal.-chem. Inst. d. Univ. u. Budapest, Inst. f. theoret. Physik.)

BEUTLER.

J. D. Hardy, *Hohe Auflösung im Ultrarot*. Ausführliche Arbeit von C. 1932. I. 183. Eine schemat. Zeichnung des neuen Spektrometers wird gegeben. Das Licht gelangt nach Reflexion an einem Hohlspiegel auf den Spalt, trifft auf einen Parabolspiegel (von 1 m Brennweite) u. wird mittels Planspiegel auf ein Gitter reflektiert, das 15 000 Linien pro Zoll hat u. 5 Zoll lang ist. Das gebeugte Licht gelangt über einen zweiten Planspiegel in einen Parabolspiegel von 1 m oder Hohlspiegel von 4 m Brennweite u. wird auf den Austrittsspalt konz. Die beiden Spalte stehen direkt hinter den Planspiegeln, die für den Lichtdurchlaß entsprechend durchbohrt sind, wodurch die opt. Abbildung der Parabolspiegel verbessert wird. Vom Austrittsspalt gelangt das Licht auf einen Hohlspiegel kurzer Brennweite, der es auf die Thermosäule wirft. — Mit einer kleinen GEISZLER-Röhre mit He wird bei seitlicher Beobachtung der Capillaren für die He 10 830 Å-Linie ein Skalenausschlag von 4 cm bei 0,1 mm Spaltbreite erhalten. Bei Benutzung einer Verstärkungsschaltung u. des 4-m-Spiegels kann der Eintrittsspalt auf 0,01, der Austrittsspalt auf 0,03 mm begrenzt werden; die effektive Spaltbreite ist dann ca. 0,3 Å. Die Auflösung der Linie des He in die Komponenten 18 683,5 Å, 18 694,2 u. 18 694,8 Å gelingt. In einer Tabelle sind ca. 30 neue Linien des Ne-Spektrums zwischen 9667,6 u. 18 552 Å mit Intensität u. meist mit Zuordnung verzeichnet. (Physical Rev. [2] **38**. 2162—67. 15/12. 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Physics Lab.)

BEUTLER.

S. Tolansky, *Anomale Feinstruktur und Isotopenverschiebung im Cl^+ -Spektrum*. (Ausführl. Arbeit von C. 1931. II. 677.) An den Spektren des Br I u. J I wurden an den Termen $n s^2 n p^3 (n+1) s^4 P_{3/2}$ u. $^4 P_{3/2}$ besonders breite Hyperfeinstrukturen gefunden, die in einer Tabelle angegeben werden. — Ein Rohr mit Hohlkathode aus Al wird von He u. einer Spur Cl_2 durchströmt u. eine Entladung von 0,06 Amp. darin betrieben. Cl-Linien wurden mit PÉROT-FABRY-Étalons von 8 u. 20 mm aufgenommen: $4 s^5 S_2 - 4 p^5 P_{1,2,3}$; $4 s^3 D_3 - 4 p^3 P_2$ u. $4 s^3 S_1 - 4 p^3 P_2$. Da keine der Linien Feinstruktur zeigte — auch wenn die Hohlkathode mit fl. Luft gekühlt war — muß die Aufspaltung für $I = 5/2$ (aus Bandenspektren von ELLIOT gefunden) sehr klein sein, was auf einen sehr geringen $g(I)$ -Faktor schließen läßt. Der Isotopeneffekt wird mit 35 mm PÉROT-FABRY bei Ausblendung auf 1 cm Öffnung gefunden: An der kurzwelligen Seite liegt eine schwächere Komponente, $0,035 \text{ cm}^{-1}$ bei dem Übergang $4 s^5 S_2 - 4 p^5 P_2$ verschoben. Die BOHRsche Theorie ergibt $0,018 \text{ cm}^{-1}$ Verlagerung, also zu geringe Werte, wie auch bei anderen Elementen. Das Intensitätsverhältnis ist ca. 1,5:1 (chem. 1.59:1). Die Breite der Linienkomponenten ist $0,03 \text{ cm}^{-1}$ u. begrenzt den (obengenannten) $g(I)$ -Faktor in beiden Isotopen. (Ztschr. Physik **73**. 470—75. 30/12. 1931. Berlin-Charlottenburg, Physik.-techn. Reichsanstalt.)

BEUTLER.

Harold C. Urey und Helen Johnston, *Das Absorptionsspektrum des Chlordioxyd*. Gereinigtes ClO_2 wird in Quarz- oder Pyrexröhren von 30 u. 60 cm Länge mit W-Lampe u. Quarzspektrographen großer Dispersion auf Lichtabsorption untersucht. Es strömt (wegen der Lichttrk.) durch das Absorptionsrohr u. ist dort bei -80° , um schärfere Bandenköpfe zu zeigen (geringere Rotation); 134 Banden des ClO_2 zwischen 5042 bis 3226 Å werden aufgenommen u. gegen Fe-Spektrum auf 0,7 Å vermessen (Tabelle in cm^{-1} , Vergleich mit früheren Autoren). In den Banden wird der Isotopeneffekt für Cl^{35} u. Cl^{37} aufgefunden u. zum Kriterium der Bandenanalyse gemacht, die mit früheren nicht übereinstimmt. Der Elektronengrundterm habe 3 verschiedene Schwingungsquanten (v_1'' , v_2'' , v_3''), der durch Absorption angeregte 2 (v_1' u. v_2'). Die intensivste Serie ist $(0, v_2') \leftarrow (0, 0, 0)$, $v_2' = 0$ bis 30, die nächste $(0, v_2') \leftarrow (0, 0, 1)$, $v_2' = 4$ bis 15, die dritte $(1, v_2') \leftarrow (0, 0, 0)$, $v_2' = 1$ bis 17. Die Schwingungsterme des Grundzustands haben die Energie: $(0, 0, 0) = 0 \text{ cm}^{-1}$; $(0, 0, 1) = 528,8$; $(0, 1, 0) = 727,0 \text{ cm}^{-1}$; $(1, 0, 0) = 857 \text{ cm}^{-1}$; $(0, 2, 0) = 1471,3 \text{ cm}^{-1}$. In Tabellen sind die

Banden nach der Zuordnung mit ihren Differenzen angegeben. Die beobachteten Banden haben die Formel:

$$\nu = 19\,795,38 + 719,34 \left(v_2' + \frac{1}{2}\right) - 2,817 \left(v_2' + \frac{1}{2}\right)^2 + 304,82 \left(v_1' + \frac{1}{2}\right) - 2,488 \left(v_1' + \frac{1}{2}\right)^2 - 4,892 \left(v_1' + \frac{1}{2}\right) \left(v_2' + \frac{1}{2}\right) - \nu''$$

worin ν'' den Grundschwingungsterm bedeutet, einen von den oben angegebenen. Die Formel gilt gut für $v_2' < 15$. — Die Isotopenbanden Cl^{37}O_2 liegen an der kurzwelligen Seite von Cl^{36}O_2 bei Übergängen zu den niedrigsten angeregten Termen, sonst an der langwelligen nach der Formel:

$$\Delta \nu = -5,37 \left(v_2' + \frac{1}{2}\right) - 0,80 v_2' + \frac{1}{2} - A \nu'',$$

worin $\Delta \nu''$ für $(0, 0, 0) = -11,16 \text{ cm}^{-1}$, für $(0, 0, 1) = -14,42$; für $(0, 1, 0) = -15,75 \text{ cm}^{-1}$ ist. Für die Intensitätsverteilung innerhalb der Banden wird das FRANCK-CONDONSche Prinzip auf 3-atomige Moleküle erweitert. Die Winkel in dem Modell für ClO_2 werden berechnet; eine eingehende Diskussion ergibt für den n. Zustand 131° als Winkel der beiden Zentralen zu den O-Atomen. Die Extrapolation der ν_1' -Schwingung führt zu $28\,968 \text{ cm}^{-1}$ über den Grundterm u. bedeutet die Dissoziation in $\text{ClO} + \text{O}$, von denen ein Teil oder beide Anregungsenergie besitzen. Die Prädissoziation beginnt bei 3595 \AA (FINKELNBURG u. SCHUMACHER fanden mit höherer Dispersion 3753 \AA), u. dies steht in Übereinstimmung mit dem Zerfall in $\text{ClO} + \text{O}$. Bei Schwingungen über $v_2' = 14$ wird das Schwingungsquant diskontinuierlich kleiner; aus dieser Extrapolation wird $137\text{--}146 \text{ kcal pro Mol}$. Dissoziationswärme berechnet. Die Abänderung bei den hohen Zahlen wird als Streckung des Moleküls zur geradlinigen Atomanordnung gedeutet. (Physical Rev. [2] 38. 2131—52. 15/12. 1931. New York, Columbia Univ.) BEUTLER.

H. Cordes, *Das Absorptionsspektrum des Jodbromids im sichtbaren Spektralgebiet*. Mit W-Lampe wird das Absorptionsspektrum des JBr in 150 cm langem Glasrohr im Glasspektrographen (ca. 23 \AA/mm Dispersion bei 5500 \AA) oder im 1-m-Gitter in 2. Ordnung ($8,3 \text{ \AA/mm}$ Dispersion) von $6500\text{--}4000 \text{ \AA}$ aufgenommen u. gegen Fe-Linien vermessen. Die Feinstruktur war teilweise aufgelöst; nur die Kanten wurden bestimmt. — Bei geringem JBr-Druck zeigt sich ein Kontinuum mit Maximum bei 4950 \AA , bei höherem ein weiteres bei 4050 \AA (die Zers. in J_2 u. Br_2 stört). Weiter erscheint ein Bandenzug von $5500\text{--}6300 \text{ \AA}$, später ein zweiter bei $6850\text{--}8030 \text{ \AA}$, deren Kanten in Tabellen u. Schemata angegeben sind; die absol. Quantenzahlen werden nicht bestimmt; die obengenannten Kontinua schließen sich an die Seriengrenzen an. Die Anregung führt zu Molekülzuständen mit stark gelockelter Bindung. Die Dissoziationsprodd. sind ein $n. 2^2P_{1/2}\text{-J-Atom}$ u. ein angeregtes $2^2P_{1/2}\text{-Br-Atom}$, für das 4050 \AA Kontinuum vermutlich $2^2P_{1/2}\text{-J-}$ u. $2^2P_{1/2}\text{-Br-Atome}$. Die Dissoziationsenergie des JBr beträgt $1,80 \pm 0,03 \text{ V}$ ($41,4 \pm 0,7 \text{ kcal}$), für das JCl wird in Analogie damit $2,043 \pm 0,001 \text{ V}$ (nach Aufnahmen von E. D. WILSON) abgeleitet. — Die Fluoreszenzbanden im Ultraviolett werden durch höher angeregte Terme erklärt. (Ztschr. Physik 74. 34—44. 22/1. 1932. Frankfurt, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BEUTL.

D. Coster und H. H. Brons, *Die negativen Stickstoffbanden*. (Vgl. C. 1931. II. 1974.) Die negativen Stickstoffbanden des N_2^+ liegen im gleichen Spektralgebiet wie die zweite positive Gruppe des N_2 ; sie werden in einem wassergekühlten Hohlkathodenrohr besonders intensiv bei $1000\text{--}1500 \text{ V}$ erhalten. Aufnahme in 1.—4. Ordnung eines 6-m-Gitters in ca. 75 Stdn. Die Banden sind $2^2\Sigma \rightarrow 2^2\Sigma$ -Übergänge, es ist also für eine Linie $\Delta K = \pm 1$ ($R = K \pm \frac{1}{2}$, infolge der Spineinstellung des Elektrons) $\Delta J = \pm 1, 0$. Jede P- oder J-Linie ist also ein Triplett, das erst für $K > 10$ auflösbar ist, bei denen $\Delta J = 0$ schon verschwindende Intensität hat, also nur ein Dublett in Erscheinung tritt. In Tabellen werden diese Einzellinien der Banden für die Schwingungsquantenübergänge $0 \rightarrow 0$ (3914 \AA); $0 \rightarrow 1$ (4278 \AA); $1 \rightarrow 2$ (4237 \AA); $2 \rightarrow 3$ (4199 \AA); $0 \rightarrow 2$ (4709 \AA); $1 \rightarrow 3$ (4651 \AA); $2 \rightarrow 4$ (4600 \AA); $3 \rightarrow 5$ (4554 \AA); $4 \rightarrow 6$ (4516 \AA); $10 \rightarrow 9$ (3620 \AA) u. $8 \rightarrow 6$ (3320 \AA) aufgeführt, die Zuordnung nach K u. J ist angegeben. — Die Trägheitsmomente für $v = 0$ sind: $I_0'' = 1,44 \cdot 10^{-39}$, $I_0' = 1,34 \cdot 10^{-39}$; die Rotationskonstanten B_v'' des Grundzustands sind von v abhängig nach $B_v'' = B_0''(1 - \alpha v)$ mit $\alpha = 0,0104$, $B_0'' = 1,920 \text{ cm}^{-1}$; B_v' ($B_0' = 2,074$) sinkt noch stärker mit wachsendem v . Infolgedessen ist bei kleinem v : $B' > B''$, bei großem v : $B' < B''$; bei kleinem v , z. B. ($2 \rightarrow 0$), ($3 \rightarrow 1$) sind die Banden nach Violett, bei großem nach Rot abschattiert, z. B. ($10 \rightarrow 8$); $8 \rightarrow 6$ ist nahezu symm. ohne Kante. Das quadrat. Glied der Rotationsenergieformel erhält die Werte: $D'' = -2,9 \cdot 10^{-6}$, $D' = -4,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungsformel für die Nulllinien wird:

$$\nu = \nu_0 + 2396,22 \cdot \nu' - 24,070 \nu'^2 - 0,6365 \cdot \nu'^3 - 0,04949 \nu'^4 - \\ (2191,02 \nu'' - 16,196 \nu''^2 - 0,0400 \nu''^3).$$

Die Störungen in den Banden werden eingehend untersucht; $\nu' = 0, 2, 4$ sind nicht gestört, dagegen $\nu' = 1$ u. 3 (höhere Schwingungsterme können nicht genau untersucht werden); die Ursache wird in einer besonderen Lage zu den Schwingungstermen des ${}^2\Pi$ -Terms des N^{2+} gesehen, der $2/3$ der Schwingungsenergie pro Quant hat wie ${}^2\Sigma$. In den (1 \rightarrow 2) u. (1 \rightarrow 3)-Banden ist der eine R -Zweig n., der andere bei $K = 13$ gestört; komplizierter ist das Verhalten in der (3 \rightarrow 5)-Bande. Die Störungen sind vom selben Typus wie in den (CN)-Banden: es treten überzählige Linien auf. Reproduktionen der Photometerkurven u. Diagramme für die Störungen werden gegeben (nach KRONIG), bei denen die Terme ihren ${}^2\Sigma$ bzw. ${}^2\Pi$ -Charakter unter Abbiegen der Kurven vertauschen, anstatt sich zu schneiden. (Ztschr. Physik 73. 747—74. 15/1. 1932. Groningen, Natuurk. Lab. d. Rijks-Univ.) BEUTLER.

Eugen H. Melvin und Oliver R. Wulf, *Ein Bandenspektrum des Moleküls N_2O_3* . In NO erscheinen beim Zusatz von NO_2 im nahen Ultraviolett neue Banden besonderer Intensität, die dem N_2O_3 zugeschrieben werden. Die Schwerpunkte der Absorption liegen bei 3843, 3682, 3539, 3509, 3417, 3386, 3305 u. 3279 Å; die Banden sind diffus, zeigen keine Kanten u. keine Abschattierung; das dritte Glied ist das intensivste. Die für N_2O_3 zu erwartende Abhängigkeit vom NO- u. NO_2 -Druck u. von der Temp. wird beobachtet. Ausführliche Publikation wird angekündigt. (Physical Rev. [2] 38. 2294. 15/12. 1931. U. S. Bur. of Chem. and Soils.) BEUTLER.

William F. Meggers, T. L. de Bruin und C. J. Humphreys, *Weitere Beschreibung und Analyse des Bogenspektrums des Kryptons*. Ein GEISZLER-Rohr mit zylindr. Elektroden hat eine Capillare von 11 cm Länge u. 1 mm Weite, die end-on durch eine dünnwandige Glaskugel von 2,5 cm Durchmesser aufgenommen wird; Abbildung mit Linsen auf den Spektrographenspalt. Die Intensität ist gegen die frühere Unters. gesteigert; ein Gitter mit 3,7 Å/mm Dispersion dient zur Aufnahme, außerdem ein HILGER E 1-Quarzspektrograph im Ultraviolett u. ein ANDERSON-Gitter im Ultrarot. Vermessung gegen Fe-Linien im Gebiet 9800—3200 Å. In Tabellen sind 460 Linien des Kr I mit Intensität, Frequenz u. 350 mit Zuordnung verzeichnet. Die früheren Terme werden durch neue Linien bestätigt, die Genauigkeit erhöht. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 643—57. Okt. 1931. Washington, Bur. of Standards u. Amsterdam, Physica.) BEUTLER.

Ebbe Rasmussen, *Zu den Spektren der Edelgase*. Die Spektren von Kr u. X aus GEISZLER-Röhren werden end-on bei 0,05 Amp. Belastung mit Plangitter (17 Å/mm Dispersion) in 1—2 Tagen im Ultrarot u. Sichtbaren aufgenommen. In Kr werden 60 Linien zwischen 9744 u. 5431 Å gefunden; Tabelle mit Intensität, Wellenlänge, Schwingungszahl u. Zuordnung. Sie gehören den BERGMANN-Serien an u. erlauben die Best. der Terme $3d_3$, $3d_5$, $3d_3$, $3d_4$ u. $3d_4'$. Einige Termbezeichnungen werden geändert. In X werden 80 neue Linien gefunden zwischen 10252 u. 5532 Å; Tabelle mit Angaben wie für Kr. Eine Reihe von Änderungen in der Linienzuordnung wurde vorgenommen. Dadurch werden die Unregelmäßigkeiten in dem Verlauf der d -Terme, die sich in starken Abweichungen von der RITZ-Formel zeigen, für X u. Kr völlig analog. Die Ursache dieser Abweichungen wird nicht angegeben. (Ztschr. Physik 73. 779—90. 15/1. 1932. Kopenhagen, Inst. f. theor. Phys. d. Univ.) BEUTLER.

Ragnar Rydberg, *Spektroskopischer Nachweis des Arsenhydrids*. Es wird nachgewiesen, daß die von KIMBALL u. BATES (C. 1932. I. 2135) in einem Bogen zwischen Kohlelektroden mit As beobachteten Banden, die sie dem AsH u. As_2 zuschreiben, die bekannten CH-Banden bei 3143 Å sind. (Nature 129. 167. 30/1. 1932. Stockholm, Univ., Lab. of Phys.) BORIS ROSEN.

Bengt Edlén, *Das Zweielektronenspektrum des Bors, B II, und irreguläre Dubletts der Serie Be I bis O V*. (Vgl. C. 1931. II. 535.) Die Analyse des B II-Spektrums wird weitergeführt: 27 Linien des Triplettpektrums zwischen 4785 u. 731 Å fixieren mit den früheren 23 Terme, 15 Singulettlinien zwischen 6081 u. 693 Å ergeben (mit früheren) 12 Terme, von denen eine Reihe aus der Anregung von 2 Elektronen entsteht. Die Ionisierungsspannung $B^+ \rightarrow B^{++}$ beträgt 25,007 Volt; 4,580 Volt über dem 1S_0 -Grundterm liegt der metastabile 2^3P_2 -Term. Interkombinationslinien werden nicht gefunden. — Es wird der Vergleich von Termdifferenzen (irreguläre Dubletts) in den Spektren Be I, B II, C III, N IV u. O V in einer Tabelle durchgeführt. Die Gesetzmäßigkeit ist nicht durchgehend erfüllt u. gibt Veranlassung zur Umklassifizierung einiger Linien im Be I-Spektrum, die schon von PASCHEN u. KRÜGER als zweifelhaft

bezeichnet wurden. (Ztschr. Physik 73. 476—81. 30/12. 1931. Upsala, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

F. W. Loomis, *Rotationsstruktur der roten Banden des Kaliums*. (Vgl. C. 1932. I. 636.) Mit der Sonne als Lichtquelle werden die Absorptionsbanden des K₂ im Roten mit 12-m-Gitter in 4. Ordnung aufgenommen. Die Rotationsstruktur wird an 4 Banden (1,0), (0,1), (0,2) u. (1,1) analysiert; die Frequenzen der gemessenen Bandenlinien werden in Tabellen (auf 0,01 cm⁻¹) angegeben. — Ein ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ -Übergang liegt vor, denn P-, Q- u. R-Zweige treten auf. Rotationszahlen von $J'' = 10$ —113 werden beobachtet. Die berechneten Konstanten sind: $B_0'' = 0,05611$ cm⁻¹, $B_0' = 0,04812$ cm⁻¹; $r_0'' = 3,91$, $r_0' = 4,22 \cdot 10^{-8}$ cm; $\alpha'' = 0,219 \cdot 10^{-3}$, $\alpha' = 0,235 \cdot 10^{-3}$. Die λ -Typverdopplung ist sehr klein, in Übereinstimmung mit der Theorie. In einer Tabelle sind die Konstanten der Banden für H₂, Li₂, Na₂ u. K₂ gegeben. Daraus folgt, daß im K₂-Spektrum keine Rotationslinien ausfallen. Weiterhin werden abwechselnde Intensitäten beobachtet, stärkere für ungerade J'' (wie H₂ u. Na₂). Der Kernspin für K³⁹ kann also nicht Null sein, wie aus Linienspektren geschlossen wurde. Der Kern gehorcht der FERMI-Statistik. (Physical Rev. [2] 38. 2153—61. 15/12. 1931. New York, ALFRED LOOMIS Lab., Tuxedo Park.)

BEUTLER.

A. Schaafsma, *Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids*. (Vgl. C. 1932. I. 1055.) Das Spektrum besteht aus 12 in 2 Gruppen verteilten Zweigen mit 6 Köpfen bei $\lambda = 6919,08, 6850,13, 6848,54, 6689,54, 6635,1, 6634,20$. Die Struktur zeigt, daß es sich um die 0—0-Bande eines ${}^2\Pi_{1/2, 3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ -Überganges handelt. Andeutungen einer 1—1-Bande sind vorhanden. Tabelle der Linien aller Zweige mit geschätzter Intensität ist angegeben. Der ${}^2\Pi$ -Zustand entspricht dem HUNDSCHEN Fall a, der ${}^2\Sigma$ -Zustand dem Fall b. Die A-Verdopplung der Zustände ${}^2\Pi_{1/2, 3/2}$ u. die Spinverdopplung des ${}^2\Sigma$ -Zustandes sind berechnet. Bei $J = 11\frac{1}{2}$ weist der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand eine Störung auf, die auf das Vorhandensein eines zweiten ${}^2\Sigma$ -Niveaus in der Nähe hindeutet. Die wichtigsten Konstanten sind folgende: $A_0 = 14630,0$ (${}^2\Pi_{1/2}$), 15085,0 (${}^2\Pi_{3/2}$); $B_0 = 3,340$ (${}^2\Sigma$), 3,445 (${}^2\Pi_{1/2}$), 3,514 (${}^2\Pi_{3/2}$); $\rho_0 \cdot 10^8$ cm: 2,24 (${}^2\Sigma$), 2,21 (${}^2\Pi_{1/2}$), 2,19 (${}^2\Pi_{3/2}$); u. passen gut in die Reihe BeH, MgH, CaH. (Ztschr. Physik 74. 254—66. 11/2. 1932. Groningen, Naturkundig Lab. d. Rijks-Univ.) BORIS ROSEN.

F. Paschen, *Das Bogenspektrum des Magnesiums Mg I*. In Vakuumlichtquellen werden die Mg I-Linien mittels großer Konkavgitter gegen He-, Ne- u. Ar-Linien mit hoher Genauigkeit vermessen, höhere Glieder der beiden Triplettsreien aus Aufnahmen des He- u. Ne-Glimmlichts in Mg-Zylindern gewonnen. In Tabellen werden diese Linien verzeichnet, die aus einer Anregung von 2 Elektronen des Mg I resultieren. Besonders stark ist der Term $3p\ 3d\ ^1F = -19024, 1$ cm⁻¹ angeregt. Das auffallende Fehlen einiger anderer Terme wird dadurch erklärt, daß eine inneratomare Resonanz die Energie bei der Anregung besonderen Termen zuführt. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1931. 709—15. 10/12. 1931. Berlin-Charlottenburg, Physik.-techn. Reichsanstalt.)

BEUTLER.

R. V. Zumstein, *Standardwellenlängen der Spektren des Aluminiums, Siliciums und Wismuts im Schumanngebiet*. (Vgl. C. 1931. II. 3573.) In einem 2-m-Vakuulgitterspektrographen werden Fe-Spektren in 1. Ordnung zusammen mit Al-, Si- u. Bi-Spektren in 2. Ordnung aufgenommen u. gegeneinander vermessen. — Al: Das Spektrum wird in einem Kohlebogen aufgenommen, dessen untere Elektrode von 3,5 cm Dicke in einer Bohrung mit 4 g Al u. 0,5 Fe-Draht gefüllt ist u. der in H₂ oder N₂ von 1 at Druck mit 80 Amp. u. 110 Volt Gleichstrom brennt. Exposition 8 Min. durch Flußspatfenster am Spektrographen. 14 Linien des Al II u. III zwischen 1863 u. 1670 Å werden in einer Tabelle mit Zuordnung aufgeführt; die Übereinstimmung mit den Messungen von BOWEN u. INGRAM beträgt 0,01—0,02 Å. — Si: Aufnahmen in kleinerem, analog gebauten Lichtbogen in H₂ (oder in Entladungsröhren mit Glas- bzw. Quarzwänden) bei 60 Amp. ergeben zwei Dubletts 1816,92 u. 1808,01 Å, ferner 1533,42 u. 1526,71 Å (auf 0,02 Å genau) des Si II. — Bi: Entsprechender Lichtbogen mit 35 Amp. in H₂ ergibt 5 Linien des Bi II zwischen 1903 u. 1777 Å, die auf 0,02 Å genannt werden. (Physical Rev. [2] 38. 2214—16. 15/12. 1931. Ohio State Lab., Ohio State Univ.)

BEUTLER.

Ernst Olsson, *Das Bandenspektrum des Berylliumhydrides*. In großem Konkavgitter (1,8—0,9 Å pro mm Dispersion) werden die BeH-Banden aus einer Entladung mit Be- u. Cu-Elektrode aufgenommen, die zwischen 4800 u. 5600 Å liegen. Die Banden bestehen aus doppelten R-, P- u. Q-Zweigen, gehören zum System ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$. In Tabellen werden die Schwingungszahlen u. Intensitäten der Einzellinien für die Über-

gänge (0 → 0), (1 → 1), (2 → 2), (3 → 3), (4 → 4); (0 → 1), (1 → 2), (2 → 3) u. (3 → 4) der Schwingungsquanten angegeben; die Absolutwerte der Rotationsquantenzahlen sind gesichert. — Die *Q*-Zweige sind sehr dicht gedrängt; ihre Konvergenzstellen (Mittelpunkte zwischen Q_1^0 u. Q_2^0) liegen für (0 → 0) bis (4 → 4) zwischen 20031,3 u. 20060,3 cm^{-1} , bilden eine nach Rot abschattierte Kante bei (3 → 3) mit $\nu = 20066,2 \text{ cm}^{-1}$. Das Intensitätsverhältnis der Einzellinien u. die *A*-Typverdoppelung folgen gut den theoret. Formeln. Die Konstanten der Banden sind (in cm^{-1} oder den angegebenen Einheiten):

	B_e	a_e	$-D_e$	I_e ($\text{g} \cdot \text{cm}^2$)	r_e (cm)	w_e	$2w_e x_e$	$3w_e y_e$
Normalzustand	10,308	0,300	0,00098	$2,687 \cdot 10^{-40}$	$1,340 \cdot 10^{-8}$	2058,5	71,0	-1,5
Angeregter Zustand	10,470	0,329	0,00102	$2,646 \cdot 10^{-40}$	1,330	2087,6	79,7	-1,5

Die Werte der Dissoziationsenergien sind ungenau: für den Grundterm 18000 cm^{-1} , für den höheren 17300 cm^{-1} . Für die Best. der Dissoziationsenergie aus den Rotations-termen werden einige Überlegungen angestellt. Das Auftreten von Be ⁸H-Linien kann nicht beobachtet werden, da an den nach WATSON berechneten Stellen Gittergeister liegen. (Ztschr. Physik 73. 732—46. 15/1. 1932. Stockholm, Physik. Inst. d. Hochschule.)

BEUTLER.

Arthur S. King und Robert B. King, *Spektrum des doppelt ionisierten Cerium*. Das Ce-Spektrum wurde (im Bogen u. Funken) zwischen 2166—3544 Å in 2. Ordnung eines 4,5 m-Gitters (Dispersion 1,86 Å/mm) untersucht. Durch Variation der Bedingungen konnten die Linien des Ce II identifiziert werden. 280 Linien von Ce II sind in Tabellen mit ihren relativen Intensitäten angegeben. Photogramme sind beigefügt. (Astrophysical Journ. 75. 40—45. Jan. 1932. Mount Wilson Observ., Carnegie Inst. of Washington.)

BORIS ROSEN.

Stanisław Mrozowski, *Über die Hyperfeinstruktur der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 1876.) Das Licht einer Hg-Lampe wird durch ein Hg-enhaltendes Quarzröhrchen gefiltert, das sich in einem Magnetfeld bis zu 15000 Gauß befindet, dann durch einen NICOL (GLANSCHES PRISMA) mittels Linse auf ein Hg-Resonanzgefäß abgebildet. Das Resonanzlicht wird in rechtem Winkel dazu durch Linse u. zweites GLANSCHES PRISMA auf eine Lummerplatte geworfen u. schließlich in einer Kamera aufgenommen. Die Hyperfeinstruktur des gefilterten Lichts wird jedesmal aufgenommen, indem die Hg-Zelle durch ein total reflektierendes Prisma ersetzt wird, die durch sie erzeugte Fluoreszenz wird stets daneben auf die Platte gebracht. Die Variation des Magnetfeldes u. der Zusatz von He u. N₂ zur Resonanzzelle ergeben: Der 1^1S_0 -Term des Hg ist nicht aufgespalten. Die Komponenten -25,4; -10,4 u. $+21,5 \cdot 10^{-3}$ Å gehören einer Art von Isotopen, die 0 u. $+11,5 \cdot 10^{-3}$ Å-Komponenten verschiedenen anderen Arten an. In den Magnetfeldern werden mindestens 4 neue Komponenten gefunden, von denen 2 PASCHEN-BACK-Effekt zeigen. Die 5-fache Struktur der 2537 Å-Linie wird als Überlagerung zweier Triplettkomponenten mit 2 von den 4 vorhandenen n. Komponenten gedeutet. Eine Zuordnung zu den Isotopen wird mit Vorbehalt gegeben. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1931. 489 bis 520. Warschau, Physik. Lab. d. wissensch. Gesellsch.)

BEUTLER.

R. A. Sawyer und Kenneth Thomson, *Der Grundterm im Au II-Spektrum*. Die Analyse von MC LENNAN u. MC LAY (C. 1928. II. 2223) des Au II-Spektrums wird vervollständigt. Aufnahmen einer Entladung mit He in einer Au-Hohlkatode mittels 1 m Vakuum-Spektrograph ergeben 3 neue Linien: 1362,44 Å ($1^1S_0 - d^9 p^3 P_1^0$), 1224,65 Å ($1^1S_0 - d^9 p^3 P_1^0$) u. 1166,81 Å ($1^1S_0 - d^9 p^3 D_1^0$), die den Grundterm 1^1S_0 des Au⁺ bei $-15\,036 \text{ cm}^{-1}$ nach dem Schema von MC LENNAN fixieren. Diese Analyse wird bestätigt durch Niedervoltentladungen in Au-Dampf + He, worin die Terme $3D_1$ u. $1D_2$ mit 24,11 u. 24,15 V Anregungsspannung über dem Grundterm des Au-Atoms durch Resonanz vom He⁺-Ion (24,47 V) angeregt werden. (Physical Rev. [2] 38. 2293—94. 15/12. 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

BEUTLER.

H. Ley und B. Arends, *Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen in verschiedenen Wertigkeitsstufen*. In Fortsetzung früherer Absorptionsmessungen (vgl. C. 1930. I. 1098) werden die ultravioletten Absorptionsspektren einiger S-Verbb. untersucht. H₂S in wss. Lsg. absorbiert stärker als W. Messungen zwischen 2630 u. 1875 Å ergeben ein Absorptionsmaximum bei 1890 Å. H₂S in Hexan ergibt prakt.

dasselbe Absorptionsspektrum wie in *W.* Dieser Befund steht im Widerspruch zu Messungen von *WARBURG* u. *RUMP* (vgl. *C.* 1929. I. 2356), die einen Unterschied in den beiden Lösungsm. gefunden hatten. Messungen an *Na₂S* u. *NaHS* (wss. Lsg. von *Natriumsulfid*) ergeben ein völlig verändertes Spektrum. Das Maximum des *H₂S* ist verschwunden, dagegen tritt ein dem *SH⁻* zugehöriges Maximum bei 2270 Å auf; es ist gegenüber dem Maximum des *OH⁻* gegen rot verschoben. *Äthylmercaptan* in *A. gel.* hat ein Maximum in der Nähe des Maximums von *H₂S*; die Absorptionskurve von *Natriummercaptid* verläuft in weitem Bereich in der Nähe der Kurve von *Na₂S*. *Diäthylsulfid* hat ein vom *Mercaptan* verschiedenes Spektrum; ein Maximum konnte nicht nachgewiesen werden. In *A. gel.* *Diäthyldisulfid* hat ein breites Band bei 2490 Å. Bei *Triäthylsulfoniumchlorid* ist der ansteigende Ast der Absorptionskurve viel weiter gegen kurze Wellen verschoben. Das Maximum konnte nicht erreicht werden. Die Absorptionskurve der *Alkalisulfate* in wss. Lsg. liegt gleichfalls bei sehr kurzen Wellen u. konnte nur in einem kleinen Bereich (ca. 1950—1900 Å) verfolgt werden. Messungen an den *Alkalihydrosulfaten* in wss. Lsg. ergaben, daß diese Salze bis 2200 Å völlig durchlässig sind. Auch *Dimethylsulfat* ist in diesem Bereich durchlässig. Der dem widersprechende Befund von *LORENZ* u. *SAMUEL* (vgl. *C.* 1931. II. 2967) ist nach Ansicht der Vf. durch Verunreinigungen vorgetäuscht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 311—24. Jan. 1932. Münster, Chem. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

G. Bruhat und J. Thouvenin, *Über die Doppelbrechung durch Druck von amorpher Kieselsäure und von kristallisiertem Quarz und ihre Dispersion im Ultraviolett.* Mit der *C.* 1932. I. 1122 beschriebenen Apparatur wurde die Doppelbrechung durch Druck von geschmolzenem *SiO₂* u. kristallisiertem Quarz im Sichtbaren u. im Ultraviolett untersucht. Es wurde gefunden, daß bei Drucken von 30—200 kg/qcm die Doppelbrechung für eine bestimmte Wellenlänge proportional dem Druck ist. Die verschiedenen Proben der amorphen *SiO₂* geben nicht genau dieselbe Doppelbrechung, jedoch zeigen sie alle eine Doppelbrechung, die ungefähr um 40% höher ist als diejenige des kristallisierten Quarz. Die erhaltenen Resultate wurden mit der *HAVELOCK*schen Formel, die die Änderungen der Doppelbrechung mit der Wellenlänge angibt, verglichen, wobei eine Übereinstimmung bis auf 2—3% gefunden werden konnte. Somit gilt diese Formel, welche die Größenordnung der Dispersion der Doppelbrechung angibt, nur in erster Annäherung. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 843—44. 9/11. 1931.) KLEVER.

G. Bruhat und J. Thouvenin, *Über die Doppelbrechung durch Druck von amorpher Kieselsäure und von kristallisiertem Quarz und ihre Dispersion im Ultraviolett.* Ausführlichere Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Journ. Physique Radium [7] 3. 1—20. Jan. 1932. Paris, Ecole Normale Supérieure.) KLEVER.

H. Lowery und T. S. Hartley, *Refraktion und Dispersion von gasförmigem Pentan und Chloroform.* (Vgl. *C.* 1932. I. 1878.) Es wird mit einem *JAMIN*-Interferometer der Refraktionsindex des gasförmigen *n*-Pentan bezogen auf die *D.* des Gases zu 1,001683 für die grüne *Hg*-Linie $\lambda = 5461$ bestimmt. Die Messung über das Gebiet $\lambda = 4358$ bis 6708 führt zu der *SELLMEIER*-Gleichung $\mu - 1 = 14,605 \cdot 10^{27} / (8978,4 \cdot 10^{27} - \nu^2)$, wenn ν die Frequenz des einfallenden Lichtes ist. Die entsprechenden Werte für gasförmiges *CHCl₃* sind: $\mu = 1,001448$ für $\lambda = 5461$ u. $\mu - 1 = 15,391 \cdot 10^{27} / (10933 \cdot 10^{27} - \nu^2)$. (Proceed. physical Soc., London 43. 559—61. 1/9. 1931. Manchester, Coll. of Techn.) JUZA.

H. Lowery und J. K. Elliot, *Refraktion und Dispersion des gasförmigen Äthylbromids.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Refraktionsindex von gasförmigem *C₂H₅Br* ist 1,001261 für die grüne *Hg*-Linie $\lambda = 5461$; Messungen mit den Wellenlängen von $\lambda = 4358$ —6708 liefern die Gleichung: $\mu - 1 = 12,407 \cdot 10^{27} / (10138 \cdot 10^{27} - \nu^2)$. (Proceed. physical Soc., London 43. 562—63. 1/9. 1931. Manchester, Coll. of Techn.) JUZA.

Irene Mary Mc Alpine, *Einfluß von Lösungsmitteln auf die optische Rotation von Menthen, Bornylen und Borneol.* Die Rotationsdispersion von Menthen, Bornylen u. Borneol in organ. Lösungsm. für Licht der Wellenlängen 6716, 6234, 5790, 5461, 4916 u. 4359 Å bei *n. Temp.*, sowie die Temp.-Abhängigkeit der Rotationsdispersion von homogenem Menthen werden bestimmt. Die Rotation von Menthen wird durch alle Lösungsm. vergrößert, mit Ausnahme von Chinolin, das die Rotation vermindert (—11°). Äthylbromid hat den größten Effekt (+9°), dann folgt *A.*; Pyridin, *HCCl₃* u. Nitrobenzol sind prakt. ohne Einfluß. Die Rotation von Bornylen wird durch die Lösungsm. kaum beeinflusst; der größte Wert wird in Pyridinlsg. gefunden ($[\alpha]_{5460} = +26,45^\circ$), der niedrigste in Chinolinlsg. (+25,51°). Die Rotation von *l*-Borneol wird durch die Lösungsm. stärker verändert (9°); bei 5460 Å zeigt die

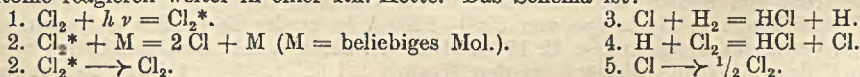
Pyridinlsg. den höchsten Wert, beinahe ebenso ist groß die Drehung in Nitrobenzollsg.; den niedrigsten Wert zeigt die Chinolinlsg. — Chinolin bewirkt also in allen drei Fällen die kleinste Rotation; die übrigen Lösungsm. rufen einen wechselnden Effekt hervor. — Die Dispersionswerte sind für Menthen u. Borneol in allen Lösungsm. etwa gleich, für Bornylen durchweg etwas höher. — Menthen, Kp. 167—167,5°, D.₂₀⁴ 0,8130, $[\alpha]_{5790} = 119,75^{\circ}$. Bornylen, F. 143°, $[\alpha]_{5790}^{17} = 23,70^{\circ}$ (in Bzl.). Borneol, F. 208°, $[\alpha]_{5461}^{17} = 43,63^{\circ}$ (in Bzl.). (Journ. chem. Soc., London 1932. 543—46. Febr. Univ. of Glasgow.) LORENZ.

Stotherd Mitchell und Stanley B. Cormack, *Die Rotationsdispersion und der Zirkulardichroismus von Bornylennitrosit*. (Vgl. C. 1930. II. 2744.) Beim Erwärmen der farblosen Lsgg. des farblosen Bornylennitrosits in organ. Lösungsm. tritt Blaufärbung ein, die sich mit steigender Temp. vertieft, ohne daß Zers. eintritt. Für die Rotations-Dispersionsmessungen wird eine Toluollsg. bei 14 u. 63° verwendet; die Lsg. absorbiert bei 14° etwas im Roten mit einem kaum ausgeprägten Maximum zwischen 6000 u. 6700 Å u. sehr geringer Elliptizität. Bei 63° zeigt die Lsg. ein starkes Maximum bei 6800 Å u. ein schwächeres bei 6250 Å. Die beiden Absorptionsbanden beeinflussen deutlich die Rotationsdispersion u. die Elliptizität. Der Anisotropiefaktor wird berechnet. — Bornylen wird aus Borneol nach Tschugajew (Liebigs Ann. 388 [1912]. 280) dargestellt u. gibt in niedrigsd. P.Ae. ein $[\alpha]_{D}^{19} = +22,8^{\circ}$; daraus Bornylennitrosit nach Henderson u. Heilbron (Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 1897); F. 163°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 415—19. Febr. Univ. of Glasgow.) LORENZ.

L. Goldstein, *Quantenmechanik von verschiedenen einfachen photochemischen Prozessen*. (Vgl. C. 1932. I. 481.) Der Übergang durch Strahlung von einem gequantelten unteren Term in einen kontinuierlich oberen Term, d. h. die photochem. Dissoziation wird wellenmechan. behandelt. Formeln für die Dissoziation in unangeregte u. in angeregte Atome werden abgeleitet. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 919—22. 16/11. 1931.) BEUTLER.

K. H. Geib und P. Harteck, *Nachweis von H-Atomen in der Chlorknallgasreaktion*. Ein 2,5 Liter-Kolben wird mit einigen 100 mm Para-H₂ gefüllt. In seine Mitte ragt eine Capillare, die durch Schütteln des Kolbens in Bewegung gehalten wird; durch diese wird gereinigtes Cl₂ eingeleitet u. gleichzeitig mit Kohlebogen (15 Amp.) oder Hg-Lampe belichtet (Licht > 3100 Å). Das Cl₂ reagiert schnell nach seiner Zuführung ab. Nach dem Vers. (10—40 Min.) wird mit fl. Luft ausgefrohren u. die Wärmeleitfähigkeit des Restgases bestimmt, um daraus die Konzentrationsabnahme an Para-H₂ u. die Bldg. von gewöhnlichem H₂ zu berechnen. Diese Bldg. wird der Rk. des Para-H₂ mit H-Atomen zu Ortho-H₂ zugeschrieben, die bei 20° bei jedem 2 · 10⁸ ten Stoß abläuft, u. ergibt dadurch den Weg zur Berechnung der stationären Konz. an H-Atomen. Hierfür wird 0,8—4,7 · 10⁻⁵ mm erhalten. Die H-Konz. wird geringer mit steigendem H₂-Druck, ist fast unabhängig von der pro Zeiteinheit zugesetzten Cl₂-Menge (4,3—72 mm pro min), steigt mit der Bestrahlungsintensität. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 116—20. Dez. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chem.) BEUTLER.

Eduard Hertel, *Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Bildung von Chlorwasserstoff bei Absorption des Lichtes im Bandengebiet des Chlors*. (Vgl. C. 1932. I. 1632.) Das Licht einer Nitalampe, aus dem durch Filter die Strahlen < 4800 Å absorbiert wurden, fällt auf einen Quarztrog 22 × 6 × 2,5 cm, in den H₂, Cl₂ u. in einigen Verss. außerdem O₂ gefüllt wurden. Die Gase werden nur durch Glas u. Quarz geleitet, Metallteile u. Hahnfette werden absol. ausgeschlossen. Glasventile kommen zur Anwendung, Druckmessung im Spiralmanometer. — Im Rk.-Gefäß werden H₂ vom Druck 500 bis 180 mm u. Cl₂ von 520—140 mm (eventuell O₂ bis zu einigen Zehntel mm) belichtet, dann der Restdruck H₂ durch Ausfrieren mit fl. Luft bestimmt u. daraus die Rk.-Geschwindigkeit berechnet. Es ergibt sich, daß die Rk. ca. 7—10-mal langsamer läuft, als bei Bestrahlung mit Licht < 4800 Å, das in dem Kontinuum des Cl₂ absorbiert wird. Die Temp.-Abhängigkeit sei auch verschieden (ohne nähere Angabe). Die Erklärung beruht auf dem spektroskop. Befund: Licht > 4800 Å wird in diskreten Banden absorbiert, erzeugt also angeregte Cl₂*-Mol. Diese können durch Stöße dissoziiert werden, wenn sie Licht < 5000 Å absorbiert haben; sie zerfallen dann in 2 n. Cl-Atome. Nach Lichtabsorption > 5000 Å bedürfen sie dazu noch einer Aktivierungsenergie. Die Cl-Atome reagieren weiter in einer Rk.-Kette. Das Schema ist:



Die Rk. 2 wird durch H₂, Cl₂ u. HCl (die im Rk.-Gefäß anwesenden Gase) mit den Stoßausbeutefaktoren 1, 3 u. 0,5 bewirkt. Die Bevorzugung des Cl₂ wird durch die Resonanz der Schwingungsquanten in Cl₂ (therm.) u. Cl₂* erklärt, die Wrkg. des H₂ durch H₂ + Cl₂* → HCl + H + Cl, das bei 5000 Å-Anregung etwa thermoneutral ist. — O₂ wirkt stark reaktionshemmend durch Abfangen der H-Atome. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 443—56. Nov. 1931. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

Arthur John Allmand und **John William Tranter Spinks**, *Einwirkung von Licht auf Gemische von Ozon und Chlor*. Teil II. *Resultate mit hohen Ozonkonzentrationen. Diskussion*. (I. vgl. C. 1931. II. 1678.) Bei einigen der l. c. bereits beschriebenen Verss. wurde bei niedriger Chlorkonz. u. Einstrahlung der Wellenlänge 365 mμ zu Beginn des Vers. ein Nebel beobachtet, der, wie jetzt festgestellt wurde, von der intermediären Bldg. von ClO₃ herrührt. Dementsprechend konnte in dem an dem Gefäß haftenden Wasserfilm auf chem. Wege HClO₃ u. HClO₄ nachgewiesen werden. — Es wurde in derselben Weise wie früher der durch Chlor sensibilisierte Ozonzerfall diesmal bei hohen Ozonkonz. (20—68% O₃) untersucht. Das konz. O₃ wurde nach RIESENFELD u. SCHWAB (C. 1922. III. 954) erhalten. Hierbei wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit in kleinerem Maße zunimmt, als die Lichtintensität, was mit steigender O₃-Konz. immer deutlicher wird. Bei 68% O₃ scheint die Rk.-Geschwindigkeit nicht einmal mehr prozentual J^{0.5} zuzunehmen, eine Abweichung, die Vff. nicht erklären können. Die Quantenausbeute steigt mit abnehmender Intensität u. zunehmender O₃-Konz. Der Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit beträgt etwa 1,5 für die hohen Ozonkonz. bis zu 66% O₃, während er bei niedriger Ozonkonz. zu 1,0 gefunden worden war. — Vff. stellen die von früheren Autoren u. ihnen selbst bei hohen u. niedrigen Ozonkonz. gefundenen Ergebnisse in 13 Punkten zusammen. 1. Die Rk. ist nullter Ordnung in bezug auf Ozon für verhältnismäßig hohe Cl₂-Konz. u. Ozonkonz. bis zu 7%₀; Quantenausbeute γ = 2—3; Proportionalität zwischen Umsatz u. Intensität J. — 2. Für 365 mμ, O₃-Konz. < 7%₀ u. Cl₂-Konz. < 2—3%₀ Anwachsen von γ u. Kleinerwerden des Verhältnisses zwischen Umsatz u. J. — 3. Weiteres Absinken dieses Verhältnisses u. Ansteigen von γ bei höheren O₃-Konz. — 4. γ₃₁₃ > γ₃₆₅ > γ₄₂₀ > γ₄₃₉ für eine gegebene Ozonkonz. — 5. u. 6. Temp.-Koeff. 1,0 bzw. 1,5 für geringe bzw. hohe Ozonkonz. — 7. Auffindung von ClO₃ bzw. Cl₂O₆ im reagierenden Gasgemisch. — 8. Der Druckanstieg bei Beginn u. Druckabfall bei Ende der Rk. — 9. Induktionsperiode u. Nachwrkg. — 10. Plötzlicher Druckanstieg in manchen Fällen am Ende der Rk. — 11. Gelegentliche unproduzierbare Resultate während der Induktionsperiode u. der Nachwrkg. — 12. Das ungewöhnliche Verh. der Gemische beim Bestrahlen in Quarzgefäßen. — 13. Der schnelle Abfall von γ während der Beobachtungszeit bei hohen Ozonkonz.

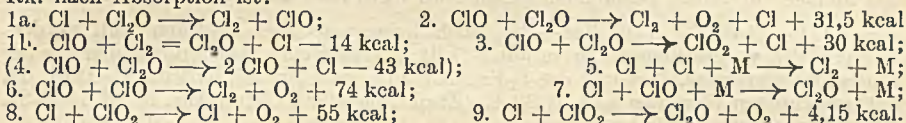
Von SCHUMACHER u. WAGNER (C. 1930. I. 3142) war die Bldg. von Rk.-Ketten angenommen worden, die von Chloratomen ausgingen u. als wesentliches Glied die Bldg. von ClO-Gruppen enthielten. Nach der Auffindung von ClO₃ bzw. Cl₂O₆ im reagierenden Gemisch versuchen Vff. einen Rk.-Mechanismus aufzustellen, der gleichfalls von Cl-Atomen ausgeht, aber das ClO₃ als Kettenbildner enthält. Es ergeben sich folgende Rk.-Gleichungen:

(1) Cl₂ + hν → 2 Cl; (2) Cl + O₃ + M → ClO₃* + M (M wird nicht näher erklärt)
 (3) ClO₃* → ClO₃ (4) ClO₃ → ClO₃adsorbiert (5) 2 ClO₃adsorbiert. → Cl₂ + 3 O₂
 (6) 2 ClO₃adsorbiert → Cl₂O₆adsorbiert (7) ClO₃adsorbiert → Cl₂ + 3 O₂.
 Die direkt entstehenden angeregten ClO₃-Moleküle oder die an der Wand adsorbierten ClO₃-Moleküle können Ketten bilden nach:

(8) ClO₃* (bzw. ClO₃adsorbiert) + O₃ → ClO₂ + 2 O₂ (9) ClO₂ + O₃ → ClO₃ + O₂.
 Die gemäß Rk. (3) oder Rk. (9) gebildeten ClO₃-Moleküle können in der Gasphase nicht mit Cl₂ oder O₃ reagieren, da sie dann nicht über die nötige Aktivierungsenergie verfügen. Mit Hilfe dieses Rk.-Schemas glauben Vff. sämtliche experimentellen Tatsachen beim photochem. O₃-Zerfall, sowie die Ergebnisse von BODENSTEIN, PADELT u. SCHUMACHER (C. 1930. I. 3143) bei der therm. Rk. erklären zu können. (Journ. chem. Soc., London 1932. 599—612. Febr. Univ. of London, Kings College.) ROMAN.

W. Finkelnburg, **H.-J. Schumacher** und **G. Stieger**, *Das Spektrum und der photochemische Zerfall des Chlormonoxyds*. (Vgl. C. 1931. II. 1678.) Das Absorptionsspektrum von reinem, strömendem Cl₂O bei Drucken von 600—100 mm wird mit W-Punktlampe u. H₂-Lampe von 8500—2200 Å in großer Dispersion aufgenommen (vgl. GOODEVE u. WALLACE, C. 1930. II. 2107). In dem rein kontinuierlichen Spektrum, das bei 6600 Å einsetzt, werden Maxima bei 6250, 5300, 4100 u. 2560 Å auf-

gefunden. Das letzte ist besonders breit u. intensiv. Durch photograph. Photometrie wird der Verlauf des Extinktionskoeffizienten des ClO_2 bestimmt (Tabellen u. Diagramm). Die Maxima des Spektrums werden Übergängen zu Abstoßungsästen verschiedener oberer Potentialkurven zugeschrieben, das langwellige Maximum dem Zerfall in $\text{ClO} + \text{Cl}$, wobei Cl wahrscheinlich angeregt ist. Das 2560-Å-Maximum wird als Zerfall des Cl_2O in $2\text{Cl} + \text{O}$ gedeutet. — Der photochem. Zerfall wird bei gefiltertem Hg-Licht von 4360, 3650 u. 3130 Å als unabhängig vom Cl_2 oder Cl_2O -Druck u. Fremdgasen, proportional dem absorbierten Licht gefunden, mit den Quantenausbeuten bei $+10^\circ$: 3,2, 3,4 u. 3,5 Mol. pro $h\nu$ für 4360, 3650 u. 3130 Å; Genauigkeit $\pm 15\%$. — Der Temp.-Koeffizient beträgt bei $10-48^\circ$: 1,10, $48-68^\circ$: 1,12, u. $68-89^\circ$: 1,18 für 10° Temp.-Differenz. — Bei der Rk. tritt Cl , ClO , O , ClO_2 u. noch ein unbekanntes Chloroxyd auf, das bei -40° in einen dunkelroten Tropfen gewonnen wird. Die Deutung der Rk. nach Absorption ist:



Die Rkk. 5, 6 u. 7 treten sicher auf; alle benötigen vermutlich etwas Aktivierungswärme. Die Absorption aller untersuchten Wellenlängen bewirke Zerfall in $\text{Cl} + \text{ClO}$, die in jeweils verschiedenen Anregungstermen sich befinden. Die von DICKINSON u. JEFFREYS gefundene kleinere Quantenausbeute beim photochem. Zerfall des Cl_2O in CCl_4 -Lsg. wird dem schnelleren Ablauf von Dreierstoßrekombinationen ($\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{Cl} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}$) gegenüber der mit Aktivierungswärme erfolgenden Rk. (1) zugeschrieben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 127—56. Dez. 1931. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

Paul Zscheile jr., *Versuche zur Photosynthese von Kohlehydraten in vitro mit sichtbarem Licht*. Die Verss. von BALY (vgl. C. 1927. II. 2492. 2493) werden mit völlig negativem Erfolg wiederholt; aus CO_2 u. W. lassen sich bei Ggw. von NiCO_3 u. CoCO_3 keine Kohlehydrate in vitro synthetisieren. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 973—76. März 1932. Univ. of Calif., Lab. of Plant Nutrit.)

LORENZ.

R. Suhrmann und **H. Theissing**, *Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft*. (Vgl. C. 1931. II. 2426.) Dünne Alkalimetallhäute bieten je nach ihrer Besetzungsdichte die Möglichkeit, den Einfluß der Temp.-Änderung sowohl auf elektr. Doppelschichten als auch auf den Lichtabsorptionskoeffizienten zu untersuchen. Um diesen Einfluß zu erforschen, studieren Vf. die spektrale lichtelektr. Empfindlichkeit dünner unsichtbarer Na-Häute auf Platinmohr u. blankem Platin bei Zimmertemp. u. der Temp. der fl. Luft. Ergebnis: 1. Bei Schichten $<$ monoatomar verringert die Abkühlung die Wrkg. der Doppelschicht, u. zwar wird die Austrittsarbeit durch Abkühlung um so mehr erhöht (maximal um $\Delta\psi = 0,3$ bis $0,4$ V) gegenüber dem Wert bei Zimmertemp., je stärker die Austrittsarbeit (bei Zimmertemp.) durch die Wrkg. der Doppelschicht herabgesetzt war. Ferner bewirkt die Abkühlung ein Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve, verbunden mit einer Zunahme der spektralen Empfindlichkeit bei kurzen Wellen; dieser Einfluß vergrößert außer ψ auch die Konstante M in der

RICHARDSON-Gleichung $i = M \cdot T r_e^{-\psi} \frac{e_0}{k \cdot T}$ der lichtelektr. Gesamtemission. 2. Bei selektiv empfindlichen Schichten, bei denen die Wrkg. der Doppelschicht naturgemäß kleiner ist als bei monoatomaren, ist die Erhöhung der Austrittsarbeit durch Abkühlung geringer ($\Delta\psi = 0,2$ V). Das selektive Maximum verschiebt sich bei Temp.-Erniedrigung um etwa $10\text{ m}\mu$ nach kurzen Wellen. (Ztschr. Physik 73. 709—26. 15/1. 1932. Breslau, Physikal. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) DÜSING.

Earl D. Wilson, *Die optimale von photoelektrischen Zellen abgegebene Leistung*. Vf. definiert die Leistungs- u. Spannungsempfindlichkeit für photoelektr. Zellen, u. leitet einen mathemat. Ausdruck zur Best. dieser Größen ab. Die Leistungsempfindlichkeit der untersuchten Zellen reicht nicht aus, um unter prakt. Verhältnissen ein zuverlässiges Relais zu schalten. Diese Bedingung wird durch die Selenzelle u. die gasgefüllte Caesiumoxydzelle am ehesten erfüllt. Die Spannungsempfindlichkeit der Caesiumoxydzelle ist größer als die der Selen- u. Kupferoxydulzelle. Bei letzterer steigt die Leistungsempfindlichkeit mit der Belichtung an. (Rev. scient. Instruments 2. 797—806. Dez. 1931.)

FRIESER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Sven Benner, *Über die durch freie Elektronen bewirkte Änderung der Dielektrizitätskonstante*. Bemerkungen zu einer Arbeit von BENHAM (vgl. C. 1932. I. 792). (Philos. Magazine [7] 11. 1252—53. 1931. Stockholm, Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Ernst Bergmann und Leo Engel, *Erwiderung auf die Bemerkungen von W. Hüchel*. In Erwiderung auf die Einwände W. HÜCKELS (C. 1932. I. 1058) leiten Vff. (vgl. C. 1931. II. 1540) nochmals den aus der Elektronenpolarisation P_E berechneten unteren Grenzwert für den Abstand $AX = a$ eines Halogenidmol. AX_n ab, dessen Dipolmoment von Null verschieden ist. Hierfür gilt die Ungleichung: $a > \sqrt[3]{P_E/4\pi N}$. Vff. weisen darauf hin, daß durch Einsetzen des Gleichheitszeichens im Endeffekt nur ein geringer Fehler entsteht, u. daß dadurch keineswegs die Ladung $e = 0$ wird, da zwar das Moment μ , streng genommen, gleich Null wird, aber deswegen in dem Ausdruck:

$\mu = 3e(1 - 3P_E/4\pi Na^3) \sqrt[3]{a^2 - b^2/3}$ noch keineswegs alle Faktoren Null werden. Der von Vff. vorgeschlagene Bromradius (1,31 Å) erhält eine Stütze durch den aus der röntgeninterferometr. Messung des C-Br-Abstandes im CBr_4 (E. RUMPF, C. 1931. II. 531) errechneten Wert von 1,26—1,39 Å. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 16. 180—82. März 1932. Berlin, Univ.) HILLEMANN.

John Warren Williams und John M. Fogelberg, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische*. 9. Mitt. *Die Dipolmomente einiger substituierter Phenole und ihre Beziehung zur Stereochemie des Sauerstoffatoms*. (8. vgl. C. 1928. II. 2107. — 10. vgl. C. 1930. II. 3708.) Bei 25° werden in der üblichen Weise folgende Dipolmomente bestimmt: *o*-Chlorphenol 1,43, *m*-Chlorphenol 2,17, *p*-Chlorphenol 2,68, *o*-Nitrophenol 3,10, *m*-Nitrophenol 3,90, *p*-Nitrophenol 5,05, *o*-Bromphenol 1,36, *p*-Bromphenol 2,86, *o*-Anisidin 1,50, *p*-Anisidin 1,80, *m*-Aminophenol 1,83. Während in der vorigen Mitt. OH u. OCH₃ als negative Gruppen bezeichnet wurden, folgt aus dem Vergleich der Momente von *o*- u. *p*-Chlor- (u. Brom-)phenol, daß das nicht der Fall sein kann. Die genannten Substituenten sind bereits zu kompliziert, um über den Sinn ihrer Momente Aussagen zu erlauben, weil erstens eine Wechselwrgk. zwischen den beiden Substituenten im selben Mol. möglich ist u. weil die Stereochemie des Sauerstoffs eine maßgebende Rolle spielt. Man weiß zwar, daß der Sauerstoff gewinkelt ist — Vff. nehmen nach DEBYE im W. einen Winkel von 64° an — denn nur so erklärt sich z. B. das endliche Dipolmoment von Hydrochinondiäthyläther. Aber es ist nicht möglich, Dipolmomente von Moll. vom W.-Typus vorauszuberechnen: Man weiß den Winkel zwischen den O-Valenzen nicht sicher u. kann Anziehungen u. Abstoßungen zwischen Substituenten am selben Atom nicht in Rechnung setzen. Ferner besteht bei Verb. mit zwei „irregulären“ Substituenten (wie OH u. CH₃) die Möglichkeit freier Rotation, wobei zweifelhaft bleibt, ob alle möglichen relativen Lagen der beiden Vektoren gegeneinander gleich wahrscheinlich sind. Nach der Methode von EUCKEN u. MEYER (C. 1929. II. 1898) errechnet sich das Moment von *p*-Chlorphenol zu 2,3, so daß die genannte Methode hier schlecht brauchbar erscheint. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1356—63. Madison, Wisconsin.) BERGMANN.

O. Hassel und E. Naeshagen, *Über die Dipolmomente einiger Derivate des Acetophenons*. Die Tatsache, daß Acetophenon u. Benzophenon ein höheres Moment besitzen als die aliph. Ketone, ist auf Induktionswrgk. zwischen Phenylen u. Carbonyl zurückzuführen, da die Berechnung der Momente nach EUCKEN u. MEYER (C. 1929. II. 1898) ein kleineres Moment ergibt als für die aliph. Ketone. Durch Einführung von Zusatzmomenten können zwar die Messungen an Acetophenon-, nicht aber solche an Benzophenonderiv. wiedergegeben werden. Die Vff. erwarteten, daß die beiden Substituenten in *p*-substituierten Acetophenonen ohne Spreizung am Carbonyl-Kohlenstoffatom Platz haben, u. in der Tat läßt sich das gefundene Moment des *p*-Chlor-, *p*-Brom- u. *p*-Jodacetophenons (2,29; 2,29; 2,23) aus den Momenten der Halogene u. dem des Acetophenons, das zu 2,85 bestimmt wurde, durch vektorielle Addition unter einem spitzen Winkel von 54° 45', das ist der halbe Tetracerwinkel, gut berechnen. Der Winkel zwischen den Momenten ergibt sich aus der Chlor- u. Bromverb. zu (180—53)°, aus der Jodverb. zu (180—49)°. Es ergibt sich zugleich, daß in der Carbonylgruppe der Kohlenstoff das positive, der Sauerstoff das negative Ende des Dipols repräsentiert. Eine Auswertung des zu 4,29 gefundenen Moments des *p*-Aminoacetophenons ist unmöglich, weil Berechnung wie oben unter der Annahme „regulären“ Charakters der NH₂-Gruppe zum Wert 3,95 u. Berücksichtigung der Irregularität (vgl. O. FUCHS,

C. 1931. II. 3581) mit dem aus dem p-Chloranilin sich ergebenden Winkel von 39° sogar nur zum Wert $3,80$ führt. Die Annahme, daß der Winkel zwischen der p-Aminophenyl- u. der Methylgruppe kleiner ist als der Tetræderwinkel, würde zwar das gefundene Moment des p-Aminoacetophenons erklären können, ist aber sehr unplausibel. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 417—20. Febr. 1932. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

A. Joffé, P. Kobeko, J. Kurtschatow und Anton Walther, *Zur Frage nach dem Mechanismus des elektrischen Durchschlages*. Auf Grund von Verss., deren ausführliche Beschreibung später erfolgen soll, kommen Vff. zu folgenden Anschauungen: Die Tatsache, daß an gut getemperten Steinsalzkrystallen weder mit langsam noch mit schnell ansteigender Gleichspannung oder mit Stoßspannungen von $5 \cdot 10^{-7}$ sec ein Einfluß der plast. Verformung auf die elektr. Festigkeit festgestellt werden konnte, macht die Vorstellung, daß die Kleinheit der üblichen elektr. Festigkeit gegenüber der theoret. durch Unregelmäßigkeiten im Krystallbau zu erklären ist, unwahrscheinlich. Ionen erzeugen nicht nur die Stoßionisation, sondern werden auch durch Stoß gebildet. Die Stoßionisation führt durch Wärmeentw. (nicht durch elektrolyt. Zers. [Brückenbildg.] oder infolge der Konz. der frei gewordenen Ionen [Zerstörungshypothese]) zu einem „Wärmedurchschlag“. Verss. an dünnen Glimmerschichten über die Rekombinationszeit der Ionen zeigen, daß innerhalb von 10^{-3} sec die normale Anfangsleitfähigkeit wieder hergestellt wird, während Durchschlagsverss. mit 20 000 Perioden Wechselstrom auf eine Anhäufung von Ladungen von einer Periode bis zur zweiten hindeuten. Die Dicke der W.-Haut auf Glimmer wurde gemessen, wenn die W.-Haut als Elektrode diente. In einem Felde von 10 MV/cm wurde z. B. gefunden, daß die Leitfähigkeit der W.-Haut, die ohne Feld $2,5 \cdot 10^{-14}$ betrug, an der Kathode auf $8,5 \cdot 10^{-14}$ u. an der Anode auf $11,5 \cdot 10^{-14}$ gestiegen war. Das entspricht einer Vergrößerung der Dicke (durch Auswiegen) von 1,43 an der Kathode u. 1,56 an der Anode. Somit hat man im Falle einer stationären Stoßionisation in dünnen Schichten eine Feldverzerrung, die sich aber als nicht sehr bedeutend zeigte. Verfestigung in dünnen Schichten wurde nicht nur bei Glas, Quarz u. Glimmer, sondern auch bei vielen Harzen u. Lacken gefunden. (Ztschr. Physik 73. 775—77. 15/1. 1932. Leningrad, Physikal. Techn. Inst.)

DÜSING.

E. Mathias, *Die Änderung der Oberflächenspannung der Blitzmasse in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Molekulargewicht*. Aus den Theorien von VAN DER WAALS u. von CLAUSIUS berechnet Vf., daß die Oberflächenspannung des Blitzträgers dem Quadrat der Mol.-Masse direkt u. der 3. Potenz der absol. Temp. umgekehrt proportional ist. Sie ist unter gleichen Umständen 100-mal so groß, wie die der Luft. Im Verlaufe der Abkühlung nimmt die Oberflächenspannung erst von etwa 1000° an rascher zu. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 413—16. 1/2. 1932.)

R. K. MÜLLER.

G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson und J. O. Linde, *Messungen der thermoelektrischen Kräfte von Blei und Zinn bis zur Temperatur des flüssigen Heliums*. Die thermoelektr. Kräfte e der Kombinationen Pb-Silberlegierung, Sn-Silberlegierung u. Pb-Sn werden bis unter die Sprungtemp. gemessen. e wird für Pb-Sn im supraleitenden Zustand gleich Null. Aus den Messungen gegen Silberlegierung geht hervor, daß $d e/dT$ u. daher auch der THOMSON-Effekt beim Übergang des Metalls in den supraleitenden Zustand sich stark ändert. Es wird angenommen, daß der THOMSON-Effekt bei der krit. Temp. Null wird. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 34. 1365—71. 1931. Communication Nr. 217e from the Physical Lab. at Leiden.)

LORENZ.

G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson und J. O. Linde, *Feststellung einer absoluten Skala für die thermoelektrischen Kräfte*. Die früheren Ergebnisse an Pb u. Sn (vgl. vorst. Ref.) machen die Annahme wahrscheinlich, daß im supraleitenden Zustand die THOMSON-Wärme σ gleich Null ist. Es ergibt sich so die Möglichkeit, eine absol. Skala für die thermoelektr. Kräfte festzulegen. Die Integration der THOMSONSchen Formel

$$d e/dT = \sigma_1/T - \sigma_2/T \quad \text{ergibt} \quad e = \int_0^T \sigma_1/T \cdot dT - \int_0^T \sigma_2/T \cdot dT$$

Die Integrale können als die absol. thermoelektr. Kräfte pro Grad für jedes der beiden Metalle eines Thermoelements angesehen werden. Da σ/T nach der Annahme unterhalb der Sprungtemp. = Null ist, kann es für Sn u. Silberlegierung, beide gegen Pb, unterhalb $7,2^{\circ}$ absol. (Sprungtemp. von Pb) aus den früheren Messungen berechnet

werden. Zusammen mit den Messungen von σ kann nun der Wert von $\epsilon_{\text{abs.}} = \int_{\sigma}^T d\sigma/T \cdot T$ von Sn, Pb u. Silberlegierung zwischen 2° absol. u. 300° absol. berechnet werden, wobei zwischen 20° absol. u. 7,2° absol. interpoliert werden muß. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 35. 10—14. 1932. Suppl. Nr. 69b to the Communicat. from the Physical Lab. at Leiden.)

LORENZ.

G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson und J. O. Linde, *Messungen der thermoelektrischen Kräfte bis zu Temperaturen, die mit flüssigem oder festem Wasserstoff erreichbar sind.* Die thermoelektr. Kräfte folgender Metalle gegen Silberlegierung werden bis zu 10° absol. bestimmt: Ag, Ag + 0,91% Au, Au + 0,065—1,89% Fe, Au + 0,061—6,71% Co, Au + 0,04—1,16% Ni, Au + 0,2% Ti, Au + 3,65% Cr, Au + 2,08% Mn (alles Atom-%). (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 35. 15—24. 1932. Communicat. Nr. 217d from the Physical Lab. at Leiden.)

LORENZ.

G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson und J. O. Linde, *Messungen der thermoelektrischen Kräfte bis zur Temperatur des flüssigen Heliums herab.* (Vgl. vorst. Ref.) Gemessen werden die thermoelektr. Kräfte folgender Metalle gegen Silberlegierung bis gegen 2° absol.: Pt, Pt + 4% Au, Cu + 0,004—0,87% Fe. Bei den Cu-Fe-Legierungen ist die thermoelektr. Kraft e nahe dem absol. Nullpunkt proportional T . Mit steigender Temp. geht e durch ein Maximum. Dies Maximum verschiebt sich nach höheren Temp. mit steigendem Fe-Geh. Es werden dann graph. interpolierte Werte für die thermoelektr. Kräfte gegen Silberlegierung von 2,0° absol. bis 275,6° absol. für übereinstimmende Temp. mitgeteilt für: Pb, Sn, Ag, Pt u. Legierungen von Au + Ag, Pt + Au, Cu + Fe. Für den Temp.-Bereich des fl. H₂ u. fl. He wird als Thermoelement die Kombination: Au + 1% Co gegen Ag mit 1% Au empfohlen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 35. 25—33. 1932. Communicat. Nr. 217e from the Physical Lab. at Leiden.)

LORENZ.

K. S. Knol, *Messung des piezoelektrischen Moduls von Zinkblende.* Der piezoelektr. Modul δ_{14} von ZnS wird zu $9,70 \pm 0,15 \cdot 10^{-8}$ CGS-Einheiten bestimmt. Eine Messung für δ_{11} von Quarz ergibt einen um 1% niedrigeren Wert als von CURIE u. RÖNTGEN bestimmt. Wird der Wert für ZnS um diesen Fehler, der aus der Annahme über die Größe der Kapazität des verwendeten Kondensators stammen kann, korrigiert, dann ergibt sich δ_{14} zu $9,80 \cdot 10^{-8}$. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 35. 99—106. 1932. Groningen, Rijks-Univ., Naturkundig Lab.)

LORENZ.

M. S. Sherrill und E. H. Lyons jr., *Vergleich der Ionisation von Schwefel- und Selenensäure.* Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten von Na₂SO₄ u. Na₂SeO₄ von H₂SO₄ u. H₂SeO₄ zeigt, daß die Beweglichkeiten des SO₄-Ions u. des SeO₄-Ions annähernd gleich sind, u. daß in verd. Lsgg. die H⁺-Konz. nahezu ident. sind, während in stärker konz., als 0,2-n. Lsg. die H⁺-Konz. bei H₂SeO₄ etwas größer ist. Messungen von SMALL (Thesis Mass. Inst. Techn. 1927) an Ketten: H₂, H₂SO₄ oder H₂SeO₄, Kalomelektrode, ergeben bis zu 0,5-n. Lsgg. nur geringe Unterschiede; oberhalb dieser Konz. waren Messungen unmöglich, da H₂SeO₄ an der Pt-H₂-Elektrode reduziert wird. Vff. messen nun die EKK der Kette; Chinhydronelektrode + H₂SO₄/H₂SeO₄ + Chinhydronelektrode (bei Konz. über 0,5-n. wird die Chinhydronelektrode durch die Chinon-Chinhydronelektrode ersetzt). Da in dieser Kette bei gleicher Konz. der Säuren die Diffusionspotentiale prakt. gleich Null sind, geben die gemessenen EKK. die Differenz der beiden Elektrodenpotentiale, u. sind damit ein Maß für die relative Aktivität der H⁺-Ionen in H₂SO₄ u. H₂SeO₄ gleicher Konz. Mit der Chinhydronelektrode sind bis zu Konz. von 0,01—0,5-n. die Werte gut reproduzierbar; nur selten betragen die Abweichungen von Null mehr als 0,1 MV (maximal 0,4). Trotzdem die Abweichungen stets positiv sind, zweifeln Vff., ob die Abweichungen von Null real sind. Bei höheren Konz. 0,5—0,8-n. sind die Werte auch mit der Chinon-Chinhydronelektrode nur innerhalb einiger MV reproduzierbar. Die EK.-Abweichungen von Null betragen nur 1—3 MV, sind also recht unsicher. — Es läßt sich annehmen, daß die Dissoziationskonstanten von H₂SeO₄ in verd. Säuren die gleichen wie bei H₂SO₄ sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 979—84. März 1932. Cambridge, Mass., Inst. of Technology, Research Lab. of Physical Chem.)

LORENZ.

A. Eucken, *Gesetzmäßigkeiten für die Veränderlichkeit der Affinitätskonstanten substituierter organischer Säuren.* Der BJERRUMSche Ansatz für das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten zweibas. Säuren wird auf die Berechnung substituierter

einbas. Säuren übertragen. Es wird also versucht, das Verhältnis f der Dissoziationskonstante einer „Grundsäure“ (K_1) zu der einer substituierten Säure (K_2) aus dem durch die Substitution bedingten Unterschied der Dissoziationsarbeiten des H zu berechnen, wobei angenommen wird, daß der Unterschied lediglich durch elektrost. Wrkgg. hervorgerufen ist. Es ergibt sich für $T = 298^\circ$ die Gleichung:

$$-\log f = \log K_1/K_2 = 51 \cdot \mu \cdot 10^{18}/\epsilon \cdot r^2 \cdot 10^{10}$$

hierin bedeutet μ das Dipolmoment, ϵ die DE. u. r den Abstand. Die Gleichung gilt streng nur, wenn das eingeführte Dipolradikal relativ weit von dem abdissoziierenden H-Ion entfernt ist. Wenn das Dipolradikal nahe der COOH-Gruppe ist, kann man zunächst, da die exakte Berechnung schwierig ist, annehmen, daß die Gleichung im wesentlichen gültig bleibt; nur muß durch geeignete Wahl der DE. ϵ' der Tatsache Rechnung getragen werden, daß ein Teil der Kraftlinien durch das Säuremol. hindurchgeht. Die obige Gleichung wird geprüft, indem ϵ' aus den bekannten μ -, r - u. f -Werten berechnet wird. Für eine Reihe m-substituierter Benzoesäuren (F, Cl, Br, J, CN, NO₂, OH, CH₃, COOH), bei denen sich μ stark, r wenig ändert, ergibt sich ϵ' zwischen 4 u. 6; die Schwankungen von ϵ' sind wohl nicht größer als die Unsicherheit der benutzten Konstanten. Bei α -, β -, γ - u. δ -Monochlorfettsäuren ($\mu =$ konstant, $r =$ variabel) wächst ϵ' mit wachsendem r an, doch wird auch bei der δ -Säure ($r = 7 \cdot 10^{-8}$ cm) der Wert der DE. von W. (80) noch lange nicht (18) erreicht. Bei Änderung des Lösungsm. ändert sich ϵ' mit der DE. des Lösungsm. Die Grundannahmen, die zur Aufstellung der Gleichung gemacht wurden, sind insoweit durch das Vers.-Material als bestätigt anzusehen. Die Gleichung stellt einen quantitativen verschärften Ausdruck der OSTWALD-WEGSCHIEDERSCHEN Regel dar; sie verliert ihre Gültigkeit in allen Fällen, in denen auch diese Regel versagt. Diese Abweichungen stellen sich hauptsächlich bei Substituenten mit kleinem Dipolmoment ein. Die Abweichungen sind infolgedessen meist gering; doch treten bei den 1. Dissoziationskonstanten zweibas. Säuren auch so große Abweichungen auf wie bei der Einführung starker Dipolmomente. Typ. für diese Unregelmäßigkeiten sind ferner die Pendelungen der Dissoziationskonstanten, z. B. bei Essigsäure u. den drei methylierten Essigsäuren oder bei den drei methylierten Essigsäuren oder bei den Hexensäuren mit verschiedener Lage der Doppelbindung.

Es wird nun untersucht, ob ähnliche Unregelmäßigkeiten, wie sie bei den Dissoziationskonstanten auftreten, auch bei anderen physikal. Eigg. von KW-stoffderiv. (möglichst ohne COOH) nachzuweisen sind. Wenn dies der Fall ist, dann ist anzunehmen, daß der Bau der KW-stoffketten, besonders die Verteilung der elektr. Ladungen in ihnen, die primäre Ursache der Schwankungen ist. — Zur Erklärung einer nicht durch sekundäre Effekte bedingten Änderung der Dissoziationskonstanten einer Säure (gegenüber einer „Grundsäure“) muß man — solange man an einer elektrost. Natur des Effektes festhält — annehmen, daß das der COOH-Gruppe benachbarte C-Atom in Richtung auf diese Gruppe negativ oder positiv polarisiert ist, also gegenüber der COOH-Gruppe einen positiven oder negativen Elektrizitätsüberschuß aufweist. Wird nun die COOH-Gruppe durch ein anderes, negativ geladenes Radikal oder Atom ersetzt, so muß dessen Bindung an das C-Atom fester werden, wenn dieses positiv polarisiert ist, u. erniedrigt werden, wenn es negativ polarisiert ist. Eine solche Änderung der Bindungsfestigkeit läßt sich im RAMAN-Effekt nachweisen; eine Erhöhung der Bindungsfestigkeit macht sich in einer Vergrößerung der RAMAN-Frequenz der betreffenden Bindung bemerkbar. Wird z. B. eine Vergrößerung der für die Bindung . . . C-OH oder . . . C-Halogen usw. charakterist. RAMAN-Frequenz gefunden, so bedeutet dies eine Zunahme der positiven Polarisation des C-Atoms. Wenn dieses C-Atom einer COOH-Gruppe benachbart ist, so wird dadurch die Dissoziationskonstante vergrößert. Die charakterist. RAMAN-Frequenzen von Alkoholen u. Halogeniden müssen also mit den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Säuren parallel laufen. Vergleich der Daten in der Fettsäurereihe von CH₂X bis C₄H₇X zeigt, daß diese Forderung meist erfüllt ist. — Zwischen Dissoziationskonstante u. Drehvermögen besteht oft auch ein gewisser Parallelismus (vgl. PAULY, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 119 [1919]. 271). — Diese beiden Tatsachen berechtigen zu dem Schluß, daß den einzelnen C-Atomen einer KW-stoffkette nicht genau die gleiche elektr. Ladung zukommt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Ladungsverschiebungen nicht oder nur z. T. durch einen Influenzeffekt der substituierten Radikale hervorgerufen werden, sondern daß sie bereits in den unsubstituierten Moll. vorhanden sind. Diese Aussage ist aber keine Bestätigung (doch auch keine Widerlegung) der Annahme,

daß in KW-stoffketten die Ladung von C-Atom zu C-Atom wechselt. (Angew. Chem. 45. 203—08. 5/3. 1932. Göttingen.)

LORENZ.

Guy Drummond Greville und **Noel Francis Mac Lagan**, *Die Messung von Glaselektrodenpotentialen mittels Röhrenvoltmeter*. MORTON (C. 1932. I. 553. 554) hatte die Genauigkeit des von Vff. angegebenen Röhrenvoltmeters (vgl. C. 1931. II. 1989) angezweifelt, da die Nullpunktswanderung sehr groß ist. Vff. geben an, daß mit dem von ihnen verwendeten Elektrometer die Ablesungen so rasch vor sich gehen, daß die Nullpunktswanderung vernachlässigt werden kann. (Journ. chem. Soc., London 1932. 720—21. Febr. London, Middlesex Hosp.)

LORENZ.

N. Thon und **J. Pinilla**, *Über die Abscheidung von Messing aus Thiocyanatlösung*. Aus der C. 1932. I. 30 referierten Arbeit ließ sich ersehen, daß die Abscheidung von Messing aus einer Lsg. der Thiocyanate von Zn u. Cu möglich sein mußte. Dies wird nun bestätigt. Mit 0,3 m Amp./qcm läßt sich aus einer Lsg. (Mol im Liter) von 1,5 Zn(CNS)₂, 6 KCNS u. 0,01 CuCNS gelbes Messing, 0,013 CuCNS rötliches Messing, 0,016 CuCNS rotes Messing abscheiden. Unter Verwendung einer Messinganode wird bei Stromdichten von 0,3—0,5 m Amp./qcm aus einer Lsg. von Zn(CNS)₂ u. KCNS gelbes bis graues Messing erhalten. (Journ. Chim. physique 28. 651—52. 25/12. 1931. Paris, Inst. de Chim., Lab. d'Electrochimie.)

LORENZ.

Albert Perrier, *Über die Eigenschaften dünner Blättchen oder Drähte ferromagnetischer Körper*. Vf. diskutiert auf Grund seiner Theorie (vgl. C. 1931. I. 31) den Einfluß der Ausmaße der ferromagnet. Körper auf die Eigg. Wenn der (ein- oder vielkrystalline) ferromagnet. Körper größer bleibt als der Gitterblock der Mosaikstruktur, dann werden die spezif. Eigg. im Mittel unverändert bleiben. Dieser Gitterblock besteht aus spontan gesätt. Gruppen, die durch den Vektor J_s , das magnet. Moment der Vol.-Einheit charakterisiert sind. Zwischen den Gruppen bestehen mechan. u. magnet. Kopplungen. Wenn bei der Verkleinerung des beobachteten ferromagnet. Körpers seine Ausmaße in ein, zwei oder drei Dimensionen in die Größenordnung des Kopplungsbereiches kommen, dann wird eine Vergrößerung der Orientierungsfreiheit des Vektors J_s erfolgen. Die Eigg. der drei Typen des so unterteilten Körpers (Blätter, Drähte, Körner) werden nicht nur von den Eigg. des kompakten Materials, sondern auch untereinander verschieden sein. Blätter u. Drähte ferromagnet. Stoffe müssen auch im unmagnet. Zustand anisotrop sein infolge Störung der Gleichgewichtsverteilung, wenn ihre Ausmaße kleiner sind als das Kopplungsbereich. Die Magnetisierungskurven werden nach dem Grad der Unterteilung verschieden sein, aber nicht in gleichem Ausmaß senkrecht u. parallel zu den Blättern u. Drähten. Die Magnetisierung bei Sättigung bleibt als isotope Konstante unabhängig von der Unterteilung. Der Widerstand im Magnetfeld ändert sich mit dem Grad der Unterteilung, charakterist. bleibt die Differenz zwischen den senkrecht u. parallel zum Magnetfeld gemessenen Widerständen. Die Magnetostriktion wird durch die Unterteilung verändert. Der Gitterabstand parallel eines genügend unterteilten Blättchens wird kleiner sein als senkrecht dazu; die D. aber bleibt unverändert. Der YOUNGSCHE Modul wird unterhalb der Sättigung bei dünnen Blättern anders sein wie beim kompakten Material. (Helv. phys. Acta 5. 59—67. 1932. Lausanne, Univ., Physikal. Lab.)

LORENZ.

James T. Serduke und **Thomas F. Fisher**, *Der Halleffekt in festem Quecksilber*. Der Halleffekt wird an einem 14 cm langem, 2 cm breiten u. verschieden dicken (bis herab zu 0,006 cm) Hg-Band bei —60° gemessen. Der Halleffekt ist negativ mit der Konstanten $-0,00078 \pm 10\%$, die unabhängig von der Feldstärke, der Stromstärke u. der Dicke der Probe ist. Kein sicher meßbarer Longitudinaleffekt war zu finden. (Physical Rev. [2] 38. 1922. 15/11. 1931. Schenectady, Union Coll.)

BEUTLER.

S. Ramachandra Rao, *Diamagnetismus und der kolloide Zustand*. Die Ergebnisse von VAIDYNATHAN (C. 1931. I. 429) wurden bestätigt; die diamagnet. Suszeptibilität χ von Bi, Sb, u. Graphit nimmt mit abnehmendem Teilchendurchmesser d ab. Bei Bi u. Sb treten Störungen durch Oxydation auf. Bei Graphit ist χ geradlinig von $1/d$ abhängig (vgl. auch C. 1931. II. 2973). (Nature 128. 153. 1931. Annamalainagar, Indien. Univ.)

LORENZ.

J. H. Awbery und **Ezer Griffiths**, *Die spezifischen Volumina einiger gasförmiger Kühlmittel*. (Proceed. physical Soc., London 44. 115—20. 1/3. 1932. — C. 1932. I. 2073.)

R. K. MÜLLER.

Ezer Griffiths und **J. H. Awbery**, *Die latente Verdampfungswärme einiger Kühlmittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Zu C. 1932. I. 2073 noch nachzutragen: Die latente Verdampfungswärme L von C₂H₅Cl (92,3 cal/g bei 14,5°, 90,5 cal/g bei 23°), CH₃Cl (93,3 cal/g

bei 10,8°), SO₂ (95,5—0,34 t), Pentan (92,2—0,238 t), Dichloräthylen (80,7—0,1 t) wird bestimmt. Anschließend Diskussion über diese u. die vorst. Arbeit. (Proceed. physical Soc., London 44. 121—31. 1932.) R. K. MÜLLER.

D. P. Mac Dougall, *Die Wärmekapazität des Methans*. Die aus den Überlegungen von VILLARS u. SCHULTZE (C. 1932. I. 628) über die Rotationssymmetrien des CH₄-Mol. folgenden Formeln für den Wärmehalt werden einer neuen numer. Auswertung unterzogen, deren Ergebnisse in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben sind. Sowohl für die Interkombination der Kernspinmultipletts, als auch für den „eingefrorenen“ Zustand werden die Berechnungen gegeben. Bis 40° absol. ist Übereinstimmung mit den obengenannten Vff. vorhanden, darüber nicht mehr. Der Anschluß an die Erfahrung bei hohen Temp. ist gut: für 15° werden 8,45 cal pro Mol berechnet; 8,47 ergab das Experiment. (Physical Rev. [2] 38. 2296—98. 15/12. 1931. Berkeley, Univ. of Calif., Chem. Lab.) BEUTLER.

A. W. Frost, *Thermodynamik der Methanolsynthese aus Wassergas*. Es wird das experimentelle Material über das Gleichgewicht der Rk. $\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{OH}$ zum Zweck der Aufstellung einer diesen Daten genügenden Gleichung für die freie Energie besprochen. Die Berechnung ergab für die freie Energie folgende Gleichung:

$$-F/4,573 T = \lg K_p = 3925/T - 9,840 \lg T + 0,00347 T + 14,80.$$

Es wird weiter gezeigt, daß die Berechnungen nach dem dritten Satz der Thermodynamik eine Differenz mit den experimentellen Daten, die dem Logarithmus der Konstanten entspricht, von $+1,04 \pm 0,4$ ergibt, während nach EUCKEN u. FRIED diese Differenz 0,9 betragen müßte. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitschskii Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 367—76. 1931.) KLEVER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Dumanski und G. P. Wischnewskaja, *Methode des Dreieckkoordinatensystems in der Kolloidchemie. V. System: Zucker-CaCO₃-NaOH*. (IV. vgl. C. 1932. I. 198.) Nach der früher beschriebenen Methode wurde das System Zucker-CaCO₃-NaOH untersucht. Es zeigte sich, daß eine alkal. Zuckerlsg. die CaCO₃-Suspension peptisiert, wobei die CaCO₃-Teilchen eine elektropositive Ladung annehmen. Dadurch unterscheidet sich der Mechanismus der CaCO₃-Peptisation von dem der Peptisation der Oxyverb. der Schwermetalle, welche eine elektronegative Ladung annehmen. Diese Erscheinung wird durch die basischeren Bigg. des sich bei der Rk. bildenden Ca(OH)₂ gedeutet. Beim Stehen geht das peptisierte CaCO₃ in eine kristallin. Verb. der Zus. CaCO₃·6 H₂O über. — Es ist anzunehmen, daß nicht nur Zucker, sondern auch hochmolekulare Alkohole in alkal. Lsg. als Peptisatoren zu wirken vermögen. So zeigten Vers. mit Mannit in Ggw. von NaOH gleichfalls eine Peptisation des CaCO₃, wobei jedoch nach dem Stehenlassen anders geformte Krystalle erhalten wurden. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitschskii Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 620—24. 1931. Woronesch, Inst. f. Nahrungsmittelind., Kolloidchem. Lab.) KLEVER.

J. B. Nichols, Elmer O. Kraemer und E. D. Bailey, *Teilchengröße und Konstitution von kolloidem Eisenoxyd*. I. Die Unterr. wurden an koll. Lsgg. ausgeführt, die durch Hydrolyse von kochenden verd. FeCl₃-Lsgg. erhalten wurden. Unter Anwendung einer Zentrifuge wurde die Teilchengrößenverteilung in nichtdialysiertem Fe-Oxyd bestimmt, u. dabei festgestellt, daß die Verdünnung keinen beträchtlichen Einfluß hat. Dagegen ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen von der Menge des hydrolysierbaren Materials abhängig. Der Donnaneeffekt trat während des Zentrifugierens nicht auf, da genügend Elektrolyt anwesend war. — Die Hydrolyse geht schnell vor sich, der sekundäre Prozeß der Dehydratation u. des Krystallwachstums wird durch Erwärmen begünstigt. Eine Röntgenstrahlenanalyse zeigte, daß zunächst bei der Hydrolyse undefinierte Fe-Oxyhydratteilchen u. erst nach längerem Erwärmen kristallin. Hämatiteilchen gebildet wurden. — Ein durch K-Citrat umgeladenes Sol hat ungefähr dieselbe Korngrößenverteilung wie das ursprüngliche positive Sol. Ultrazentrifugiervers., analyt. u. Lichtabsorptionsmessungen zeigten, daß das Sol drei Fraktionen enthält: eine hochdisperse, nicht zentrifugierbare Fraktion, eine zweite, die aus Teilchen zwischen 1 bis 10 µm besteht u. eine gröber disperse Fraktion. Die relativen Mengen der drei Anteile hängen von der Konz., Erhitzungsdauer u. Alter ab. (Journ. physical Chem. 36. 326 bis 339. Jan. 1932. Wilmington, Delaware.) GURIAN.

K. Jabczyński und W. Laskowski, *Über die Verschiebung des Gleichgewichts in der kolloidalen Eisenhydroxydlösung durch Erwärmen*. (Vgl. C. 1931. II. 2578 u. 1932.

I. 2437.) Stabilisiertes $Fe(OH)_3$ -Sol wurde 30 Min. lang auf 52 u. 84° erwärmt. Nach Erkalten zeigte das auf 52° erwärmte Sol eine geringe u. vorübergehende Abnahme der Koagulationsgeschwindigkeit, das auf 84° erwärmte eine bleibende Abnahme auf $\frac{1}{3}$. Es wird angenommen, daß bei 84° eine Abspaltung von H_2O stattfindet u. dadurch die Ladungsdichte auf der Mizelle steigt. (Roczniki Chemji 11. 817—19. 1931. Warschau, Univ.)

WAJZER.

B. Kamiński, *Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze Elektrolyt/unangreifbare Elektroden und die physikalische Chemie des Flotationsprozesses.* (Vgl. C. 1932. I. 1571.) Vorläufige Messungen elektrostatischer Potentiale an den Phasengrenzen Graphit-Elektrolyt, Platin/Elektrolyt u. Bleiglanz/Elektrolyt, unter Mitarbeit von K. Karczewski, ergeben, daß bei unangreifbaren Elektroden die elektr. Grenzphasenpotentiale durch eine Emulsion organ. Verbb. stark herabgesetzt werden, leicht angreifbare Elektroden ein ähnliches Verh., jedoch mit sehr geringem Potentialabfall zeigen. Beispielsweise bewirkt der Zusatz von 1 Gewichtsteil Terpineol u. 1 Gewichtsteil Kaliumxanthogenat zu 625 000 Gewichtsteilen einer 0,002-n. KCl-Lsg. einen Potentialabfall von über 100 Millivolt der Pt-Elektrode. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 158. 441—44. Febr. 1932. Lwow, Inst. f. physikal. Chemie.) KUNO WOLF.

H. L. White, Frank Urban und E. T. Krick, *Bestimmungen von Strömungspotentialen an Glascapillaren von verschiedener Größe.* (Vgl. C. 1931. I. 1890.) Die Strömungspotentiale bei Durchgang einer 0,0005-mol. KCl-Lsg. durch Glascapillaren verschiedener Dimensionen unter einem Druck von 60 cm Hg wurden gemessen. Es zeigt sich, daß längere Berührung mit Luft auf die Ergebnisse keinen Einfluß hat. Die benutzten Capillaren waren aus Pyrexglas u. besaßen einen Durchmesser zwischen 4,5 u. 110 μ . Bis zu Durchmessern von 10 μ ist das Strömungspotential von der Dicke der Capillare unabhängig, u. beträgt etwa 900—1000 mVolt. Die Verss. mit Capillaren von 4,5 u. 8 μ ergaben etwas kleinere Potentialwerte (700—800 mV), wobei es jedoch möglich ist, daß dies auf Vers.-Fehler zurückzuführen ist. Auf Grund von Arbeiten anderer Autoren waren bei den Verss. mit den engsten Capillaren bedeutend kleinere Strömungspotentiale als die gemessenen zu erwarten. Eine Erklärung dafür könnten vielleicht die Widerstandsmessungen liefern, welche zurzeit im Gange sind. (Journ. physical Chem. 36. 120—29. Jan. 1932. Washington, Abt. f. physiol. u. biolog. Chemie d. Univ.) GURIAN.

L. Riéty und G. Salager, *Über eine elektromotorische Kraft der Filtration von anomalem Wert.* (Vgl. C. 1925. II. 1659.) Es wird gezeigt, daß beim Durchfließen einer Lsg. von Quecksilbercyanid durch enge Pyrexglasröhren unter bestimmtem Druck eine EK. erhalten wird, welche bedeutend größer ist als bei anderen Salzlsgg. Die EK. ist dabei stark abhängig von der Konz. der Lsg. u. beträgt mehrere bis 0,5 V/at. Dieselbe Erscheinung konnte, wenn auch in etwas geringerem Maße, beim Durchfließen von $HgCl_2$ -Lsgg. durch Glasröhren beobachtet werden. Ein nennenswerter Einfluß der Natur der Röhre (gewöhnliches Glas, Pyrexglas, Quarz) konnte nicht festgestellt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 854—55. 9/11. 1931.) KLEVER.

F. A. H. Schreinemakers, *Über einige besondere Fälle der Osmose in binären Systemen.* (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 34. 1282—91. 1931. Leiden, Lab. f. anorgan. Chem.) LORENZ.

G. S. Hartley und Connar Robinson, *Die Diffusion kolloider Elektrolyte und anderer geladener Kolloide.* Vff. weisen darauf hin, daß die Diffusion elektr. geladener Kolloidteilchen nicht nach der gewöhnlich angewendeten Theorie berechnet werden darf, die als treibende Kraft die Wärmebewegung allein ansetzt, sondern daß die elektr. Kräfte in Rechnung gestellt werden müssen. In diesen Fällen muß man die NERNSTSCHE Theorie der Diffusion von Elektrolyten, verallgemeinert auf Elektrolyten beliebiger Wertigkeiten, anwenden; dann läßt sich der Diffusionskoeff. aus den Wertigkeiten u. den Beweglichkeiten der Ionen berechnen. Betrachtet man z. B. einen Farbstoff der Zus. NaR , so besteht das Gleichgewicht $n NaR \rightleftharpoons n Na^+ + R_n^-$. Da das n-fach geladene komplexe Anion eine höhere Beweglichkeit haben kann, als das einfach geladene einfache Anion, kann durch das Zusammentreten der Moll. zu kolloiden Komplexen die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht werden, während die gewöhnlich angewendete Theorie eine Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit bei der Teilchengrößervergrößerung ergeben hätte. Daraus folgt, daß man aus der Größe des Diffusionskoeff. nicht einmal qualitative Schlüsse auf die Teilchengröße ziehen kann, wenn die Teilchen geladen sind. Es ergibt sich ferner allgemein, daß in Solen hoher Äquivalentfähigkeit

der Diffusionskoeff. groß sein muß, in Übereinstimmung mit Messungen an *Kongorot*, *Benzopurpurin 4 B*, „*Meta*“ *Benzopurpurin*, *Bordeaux extra*, *Kongorubin*. — Vff. behandeln ferner die Diffusion eines geladenen Kolloids in einer Lsg. von Elektrolyten. In diesem Falle wird das Diffusionspotential zwischen den geladenen Teilchen u. damit der Diffusionskoeff. herabgesetzt. Im Grenzfalle großen Überschusses des zugesetzten Elektrolyten bewegen sich die Kolloidteilchen unabhängig voneinander. Dann kann ihre Diffusion nach den Ansätzen von EINSTEIN u. STOKES, also unter Vernachlässigung aller elektr. Kräfte berechnet werden. — Der Einfluß der elektr. Ladungen auf den Diffusionskoeff. muß auch dann in Rechnung gestellt werden, wenn ein geladenes Kolloidteilchen von Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben ist. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Ionen durch einen Dissoziationsvorgang im Kolloidteilchen selbst oder durch Adsorption fremder Ionen entstehen. Durch den Einfluß der elektr. Ladungen wird der Diffusionskoeff. erhöht. Eine Überschlagsrechnung bei *Stärke*, deren Mol.-Gew. zu ca. 100000 angesetzt wird, ergibt, daß durch die Ladungen der Diffusionskoeff. auf das 5-fache erhöht wird. Ebenso erklären sich auch die hohen Diffusionskoeff. von *Gummi arabicum*. Auch der bekannte Einfluß geringer Zusätze starker Elektrolyte, nämlich starke Herabsetzung des Diffusionskoeff., findet durch die Betrachtungen der Vff. seine Erklärung. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 134. 20—35. 3/11. 1931. London, Univ. College u. Imp. Chem. Ind. Ltd.)

EISENSCHITZ.

Artur Kutzelnigg, *Rhythmische Abscheidung von Stearinsäure aus alkoholischer und ätherischer Lösung*. Stearinsäure scheidet sich aus h. alkoh. Lsg. (100 g/70 ccm) u. aus gesätt. äth. Lsg. auf Glaswandungen in Form von konzent. Ringsystemen ab (Durchmesser etwa 1 cm). Gemäß der Annahme, daß alle period. Erscheinungen durch das Gegeneinanderwirken zweier Faktoren bedingt seien, deren Natur von Fall zu Fall verschieden sein kann, wird ein Erklärungsvers. gegeben, der das Wechselspiel zwischen fortschreitender Abkühlung u. freierwirdender Krystallisationswärme als maßgebend betrachtet. (Kolloid-Ztschr. 57. 292—93. Dez. 1931. Wien, Technolog. Inst. d. Hochsch. f. Welthandel.)

KUTZELNIGG.

F. E. Relton, *Die stationäre Bewegung eines Kreis-Ringes in einer unendlich ausgedehnten zähen Flüssigkeit*. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 134. 47—57. 3/11. 1931. Imp. Coll. of Science and Techn.)

EISENSCHITZ.

Fred Swarts, *Untersuchung über Viscosität. Die Viscosität fluorierter organischer Verbindungen*. Die Viscosität fl. organ. F-Verbb. wird im OSTWALD-Viscosimeter gemessen. Die Messungen werden an jeder Fl. bei 3—5 Temp. zwischen 15 u. 70° vorgenommen. Untersucht wird: *Fluor-n-Pentan*, *Fluor-n-Heptan*, *1,1-Difluor-2,2-dichloräthan*, $\text{CHCl}_2\text{-CHFCl}_2$, $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$, $\text{CH}_2\text{Br-CHF}_2$, $\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{OH}$, $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{CHOH}$, $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2\text{COH}$; *Essigsäureester* von $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{CHOH}$; *Äthylester der Fluoroessigsäure*, *Di-, Trifluoroessigsäure*; *Difluoroessigsäure*, *Trifluoroessigsäure*, *Trifluoraceton*; *Fluorblz.*, *m-* u. *p-Difluorblz.*, *o-, m-* u. *p-Fluor-toluol*, *Trifluor-toluol*, *o-, m-, p-Nitrofluorblz.*, *o-, m-, p-Fluoranilin*, *1,2,5-Difluoranilin*, *o-, m-, p-Fluorphenetol*, *Trifluormethylcyclohexan*. Von den untersuchten Substanzen wurde das *Trifluor-trichloräthan* zum erstmalig dargestellt u. zwar durch Einw. von SbF_3 auf *Hexachloräthan* bei Ggw. von SbCl_5 . Die Konst. wird durch Überführung in *Trifluorchloräthylen* mittels *Zn* bewiesen; D_4^0 1,6200; F . —36,4°; K_p 47,4°. Um etwa vorhandene Zusammenhänge zwischen Viscosität u. Konst. aufzufinden, bestimmt Vff. diejenigen Temp., bei welchen der reziproke Reibungskoeff. den Wert 200 oder 250 hat. Die Temp. wurden durch Inter- oder Extrapolation bestimmt. Nach dieser Methode hatte BINGHAM häufig Gesetzmäßigkeiten von der Art feststellen können, daß sich die für eine Verb. charakterist. Temp. additiv aus Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzte. Vergleich der F-Verbb. mit den entsprechenden H-Verbb. läßt auch Andeutungen einer solchen Gesetzmäßigkeit erkennen, doch müßte man willkürliche Annahmen über die Assoziation machen, um quantitative Übereinstimmung zu erzielen. — Die reziproke Viscosität der einzelnen Fl. erweist sich mit guter Näherung als lineare Funktion des spezif. Volumens; daher kann man aus der Viscosität einen Relativwert eines „Eigenvolumens der Moleküle“ berechnen, nämlich das auf Viscosität unendlich extrapolierte Volumen. Dieses so berechnete Eigenvolumen ändert sich für jedes durch F substituierte H-Atom um einen konstanten Beitrag, der allerdings in arom. u. aliph. Verb. ein wenig verschieden ist. Doch gilt auch diese Gesetzmäßigkeit nicht ausnahmslos. (Journ. Chim. physique 28. 622—50. 25/12. 1931. Gent, Univ.) ERTZ.

G. Hugel, *Beziehungen zwischen der Viscosität und der Konstitution bei Kohlenwasserstoffen hohen Molekulargewichts*. Die innere Reibung einiger Fraktionen eines

destruktiv hydrierten Steinkohlenteers, die aus folgenden Verb. bestehen (FRANCOPIOL, Thèse, Straßburg 1931): hydrierte Anthracene u. Naphthanthracene, Hydropyren, Hydrochrysen, Picen, sämtlich auch mit ein oder mehreren Seitenketten (hauptsächlich CH₃), u. die innere Reibung von Benzylnaphthalin, Tetrahydrobenzylnaphthalin, Dibenzyl-naphthalin, Hydrodibenzyl-naphthalin, Methylisoamlylnaphthalin u. acycl. KW-stoffe mit verzweigten Seitenketten: C₂₃H₁₈, C₂₆H₅₂, C₃₂H₆₄ u. C₄₈H₉₆, wird untersucht. — Den größten Einfluß auf die Viscosität besitzt bei gleichem Mol.-Gew. der Ringschluß. Bei acycl. KW-stoffen bewirken Doppelbindungen u. Seitenketten eine Änderung der Viscosität, während cycl. KW-stoffe nur wenig auf Strukturänderungen reagieren. — Die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität ist gegen Strukturänderungen im Mol. sehr empfindlich. (Chim. et Ind. 26. 1282—88. Dez. 1931.) LORENZ.

W. Radecker und F. Sauerwald, Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen. IV. Die innere Reibung von Silber und Silber-Kupferlegierungen. (III. vgl. C. 1927. I. 3133.) Die Viscosität von Ag, sowie der Ag-Cu-Legierungen mit 22, 44,3, 80% Ag wird bei je 2 oder 3 Temp. oberhalb der FF. bestimmt. Es ergibt sich, daß Ag eine relativ hohe innere Reibung aufweist, die der Viscosität des Cu nahe liegt. Die Viscosität der Legierungen stimmt annähernd auf die Mischungsregel. Während in festen Lsgg. sich die mechan. Eigg. der Legierungen von denen der Komponenten stark unterscheiden, beeinflußt die gegenseitige Lsg. der Komponenten im fl. Zustand die innere Reibung kaum. Hier liegt ein Unterschied zwischen der Viscosität der fl. Legierungen u. dem Fließwiderstand der festen Legierungen, der zeigt, daß die mechan. Eigg. in beiden Aggregatzuständen grundsätzlich verschiedene Ursachen haben. Bei fl. Lsgg. scheint sich die innere Reibung in Legierungen nur dann stärker zu ändern, wenn sich eine Verb. bildet. Aus den vorliegenden Verss., sowie aus den früheren Messungen an Cu-Sn- u. Cu-Sb-Legierungen ergibt sich, daß Wendepunkte in den Viscositätskonz.-Kurven mit großer Wahrscheinlichkeit nicht durch ein besonderes Verh. des Cu verursacht sind (das z. B. im positiven Temp.-Koeff. seiner Oberflächenspannung zum Ausdruck kommt), sondern durch Bldg. von Verb. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203. 156—58. 30/12. 1931. Breslau, T. H.) EISENSCHITZ.

Charles Ockrent, Selektive Adsorption an aktive Kohle aus Lösungen, die zwei organische Säuren enthalten. Zunächst bestimmt Vf. die Adsorptionsisothermen von Benzoesäure, Salicylsäure, o-Toluidinsäure, HCOOH, CH₃COOH, CH₂ClCOOH u. CCl₃COOH an einer mit O₂ aktivierten Zuckerkohle bei 25° (anscheinend aus wss. Lsg.). Die Ergebnisse werden nach der LANGMUIRSchen Theorie diskutiert. Es wird gelten: $1/Z = K/C + 1/Z_{\max.}$ ($Z =$ Zahl der in der Flächeneinheit adsorbierten Moll.; $K =$ Konstante; $C =$ Konz.; $Z_{\max.} =$ Zahl der Moll., die an der adsorbierenden Oberfläche adsorbiert ist, wenn eine monomolekulare Adsorptionsschicht ausgebildet ist). Es muß dann $1/Z$ gegen $1/C$ aufgetragen eine gerade Linie geben, deren Neigung K ist, u. deren Schnittpunkt mit der Achse die von einem adsorbierten Mol. eingenommene Fläche A ist. Mit Ausnahme der niedrigsten Konz. ergeben sich aus den Verss. gerade Linien. Extrapolation zum Schnitt mit der Achse ergibt relative Werte für die einzelnen Säuremoll. Die Werte für A von CH₃COOH, CH₂ClCOOH u. HCOOH sind annähernd gleich; der Wert für CCl₃COOH ist 6-mal größer, der für die arom. Säuren etwa 2—3-mal größer, also Verhältnisse, wie sie zu erwarten sind.

Nun wird die Adsorption aus Lsgg. zweier Säuren untersucht: Benzoesäure mit Salicylsäure, Essigsäure, Ameisensäure oder Trichloressigsäure; Salicylsäure mit Essigsäure oder Ameisensäure; o-Toluidinsäure mit Monochloressigsäure. Die Analyse nach der Adsorption wird in folgender Weise vorgenommen: Zunächst wird mit NaOH der Gesamtsäuregehalt bestimmt. Nun werden zwei Lsgg. hergestellt, deren eine die eine Säure allein in einer Konz. enthält, die der Gesamtkonz. der untersuchten Lsg. nach der Adsorption entspricht, deren zweite die andere Säure in derselben Konz. enthält. Die Leitfähigkeit der drei Lsgg. wird bestimmt. Die Konz. der beiden Säuren in der Adsorptionslsg. nach der Adsorption läßt sich dann berechnen, da die Leitfähigkeits-Konz.-Kurve annähernd linear ist. — In keinem der untersuchten Fälle entspricht die Adsorption einer Säure aus der Mischung der Adsorption aus der reinen Lsg.; stets wird die stärker adsorbierbare Säure bevorzugt adsorbiert. Bei den Benzoesäure-Trichloressigsäurelsgg. wird erstere ausschließlich adsorbiert. Die Verringerung der Adsorption der schwächer adsorbierten Säure ist proportional der Stärke der Adsorption der stärker adsorbierten Säure; eine schwach adsorbierte Säure wird also in der Mischung um so weniger adsorbiert, je stärker die zweite Säure adsorbiert wird. — Vf. hatte die LANGMUIRSche Theorie auf die Adsorption aus Gemischen ausgedehnt (BUTLER u. OCKRENT,

C. 1931. I. 36); danach muß sein $Z_1/Z_2 = K_2 C_1/K_1 C_2$. In den meisten der untersuchten Fälle ändert sich in Übereinstimmung mit dieser Forderung Z_1/Z_2 annähernd linear mit C_1/C_2 ; doch ist die Proportionalitätskonstante durchweg größer als aus den Verss. über die Adsorption der reinen Säuren berechenbar. — Aus den Verss. mit konz. Lsgg. zweier Säuren läßt sich zeigen, daß die gesamte Oberfläche, die von den Moll. der beiden adsorbierten Säuren eingenommen wird, konstant ist. Alle untersuchten Säuren werden also an der gleichen Oberfläche adsorbiert. Einige Verss. über die Adsorption von N-Salicylatlsg. zeigen, daß in diesem Fall die Adsorption hydrolyt. ist. (Journ. chem. Soc., London 1932. 613—30. Febr. Univ. of Edinburgh, King's Building.) LORENZ.

Richard W. Stenzel, *Immersionswärmen von Silicagel in Kohlenwasserstoffen verschiedener Art*. Vf. bestimmt calorimetr. die Benetzungswärmen von Bzl., n-Hexan, n-Decan, Cyclohexan, n-Butylmercaptan u. W. an Silicagel. Die Werte pro 1 g Silicagel sind für Cyclohexan 6,5, n-Hexan 7,9, n-Decan 7,8, Bzl. 13,1, W. 25,4 u. n-Butylmercaptan 25,9. Unter Berücksichtigung von Literaturwerten wird festgestellt, daß drei Gruppen von KW-stoffen bzgl. der Größe ihrer Benetzungswärme zu unterscheiden sind: Die Paraffin-KW-stoffe mit kleinen Benetzungswärmen, die aromat. KW-stoffe mit mittleren u. die Alkohole u. S-Verbb. mit großen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 870—76. März 1932. Michigan, Ann Arbor, California, Inst. f. Techn.) JUZA.

B. Anorganische Chemie.

G. K. Rollefson und C. F. Oldershaw, *Die Reduktion von Nitriten zu Hydroxylamin durch Sulfite*. Die Vorschrift von ADAMS u. KAMM (Journ. Amer. chem. Soc. 40 [1918]. 1283) zur Darst. von Hydroxylamin aus NaNO_2 u. SO_2 über das Disulfonat gibt Ausbeuten unter 50% der theoret. Die Unterss. der Vff. ergeben, daß für die Bldg. des Hydroxylaminsulfonats eine H-Konz. zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ u. $5 \cdot 10^{-5}$ günstig ist. Auf diesem Ergebnis u. den Angaben von RASCHIG (Schwefel- u. Stickstoffstudien [1924] 8) aufbauend, geben Vff. zur Darst. von Hydroxylamin folgende Vorschrift: 1 Mol. KNO_2 u. 1,1—1,2 Mol. CH_3COOK werden in 200 ccm Eiswasser gel. Nach Zugabe von 1500 g feingestoßenem Eis wird unter guter Rührung SO_2 eingeleitet, bis SO_2 -Geruch Überschub anzeigt; die Temp. muß stets — eventuell durch weitere Zugabe von Eis — unter 0° gehalten werden. Das ausgeschiedene $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, 2 H_2O (Löslichkeit bei 0° 23 g/l) wird filtriert u. 4-mal mit 50 ccm Eiswasser gewaschen (Ausbeute 85%). Das Salz wird in 1 l 0,5-n. HCl durch 2-std. Erhitzen auf 100° hydrolysiert. 0,9 Mol. BaCl_2 werden in der Hitze zugegeben; das Filtrat wird zur Trockne gedampft; das Hydroxylaminhydrochlorid wird aus dem Rückstand mit absol. A. ausgezogen; Ausbeute 85%. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 977—79. März 1932. Berkeley, California, Univ. Dept. of Chem.) LORENZ.

S. C. Ogburn jr. und H. B. Stere, *Thermische Zersetzung von Alunit*. Aus den Verss., bei denen Alunit auf konstante Temp. bis 805° erhitzt wird, ergibt sich, daß die Zers. bei 430° mit der Abgabe von W. beginnt, ohne daß definierte Hydrate als Zwischenprod. auftreten. Die W.-Abgabe ist bei ca. 460° abgeschlossen. Die Zers. des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ erfolgt zwischen 575 u. 800° . K_2SO_4 wird bei 800° noch nicht zers. Durch Auslaugen des bei 800° calcinierten Prod. läßt sich 99,3%/ig. K_2SO_4 gewinnen, der Rückstand enthält 92,4% Al_2O_3 , 2,3% SiO_2 , 2,73% Fe_2O_3 , 2,03% MgO u. geringe Mengen K_2SO_4 . (Ind. engin. Chem. 24. 288—90. März 1932. Lewisburg, Pa., Bucknell Univ.) R. K. MÜ.

Arthur W. Thomas und An Pang Tai, *Die Natur der „Aluminiumoxyd“-Hydrosole*. (Vgl. C. 1931. I. 1887.) Vff. hatten vermutet, daß die bei der Peptisation mit HCl aus wasserhaltigem Al_2O_3 gebildeten Al_2O_3 -Hydrosole aus Aluminiumoxychlorid-komplexen mit OH^- bzw. O -Brücken bestehen. Sie beschreiben nun weitere Al_2O_3 -Hydrosole, vor allem Al -Oxyjodidhydrosole, u. zeigen den Einfluß des kristalloiden Kontraions u. der Vorgeschichte auf die Eigg. der Hydrosole. Die nach der Amalgammethode hergestellten Hydrosole werden durch Angaben ihres Al - u. J -Geh., der Viskosität u. der H^+ -Konz. charakterisiert. Durch Zusatz von KNO_3 , KCl , $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, K_2SO_4 u. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wird der Neutralsalzeffekt auf die H^+ -Aktivität der Sole untersucht. Die $[\text{H}^+]$ wird durch die Salzzusätze verringert, u. zwar in der folgenden Reihenfolge: Oxalat > Sulfat > Acetat > Chlorid > Nitrat; überdies ist die Beeinflussung bei verschiedener Vorgeschichte des Soles verschieden: bei hoher Temp. hergestellte Sole u. dialysierte Sole werden durch obige Salze stärker beeinflußt. Es wird ferner der Einfluß von KCl u. K_2SO_4 auf Al -Oxyjodid-, -bromid-, -chlorid u. -acetat-Sole untersucht, der in der genannten Reihenfolge immer schwächer wird. Längeres Erhitzen auf 90°

vergrößert die $[H^+]$ u. macht das Sol weniger empfindlich gegen Neutralsalzbeflussung. Wenn die Reihenfolge der Beeinflussung der $[H^+]$ durch die oben genannten Anionen auf das Eintreten der Anionen in den Komplex der Micelle des Sols zurückzuführen ist, dann ist auch die gleiche Reihenfolge bei der konduktometr. Titration des Al-Oxyjodidsols mit Ag-Nitrat, -Sulfat u. -Tartrat zu erwarten. Vff. können zeigen, daß dies auch tatsächlich der Fall ist. Sie besprechen die gesamten Vers.-Resultate vom Standpunkt der BERRUM-STANISCHEN Theorie u. geben auch einige hypothet. Bilder von Al-Oxyjodidsolen u. veranschaulichen den Austausch von H, OH u. H_2O -Gruppen in den Micellen der Oxyjodide. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 841—55. März 1932. New York, N. Y., Columbia Univ.) JUZA.

Oskar Baudisch und Werner H. Albrecht, γ -Ferrioxyhydrat. Es werden einige neue Darst.-Methoden von γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ u. γ - Fe_3O_3 u. magnet. Suszeptibilitäten dieser Präparate mitgeteilt. Bei der Oxydation von $FeCl_2$ -Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. bildet sich das α -Hydrat; bei 40—50° entsteht zum größten Teil das γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, wenn die Oxydation langsam durchgeführt wird; dagegen erhält man bei 90—100° nur das α -Hydrat. Die γ -Hydratbildg. wird durch Komplexbldg. begünstigt. Aus diesem Grunde begünstigen wahrscheinlich auch N-haltige Verb., vor allem Pyridin, die γ -Hydratbildg. Aus Sulfat-, Fluorid- u. Nitrat-Lsgg. bildet sich kein γ -Oxyhydrat. Schließlich erhält man die γ -Verb. auch aus $FeCl_2$ -Lsgg., die mit Natriumazid versetzt sind, wenn die Lsg. ein pH von 2 bis 6,5 hat. Es folgen einige magnet. Messungen von verschiedenen dargestellten u. entwässerten Präparaten. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 943—47. März 1932. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Forstl. Hochsch. Hannov. Münden.) JUZA.

A. Simon und F. Fehér, Beiträge zur Kenntnis von Oxyden. VI. Mitt. Zur Kenntnis der Oxyde des Mangans. (V. vgl. C. 1930. I. 1283.) Die Temp.-Abhängigkeit der Valenz zwischen Mn u. O_2 wird durch Aufnahme von Dissoziationsmessungen ermittelt. Als Ausgangsmaterial diente Mn_2O_7 , das durch portionsweises Eintragen von 35 g $KMnO_4$ in 25 cm eisgekühlte H_2SO_4 (D. 1,845), Stehenlassen über $CaCl_2$ u. Abgießen vom festen Rückstand (MnO_2 u. H_2SO_4) rein gewonnen wurde. Mn_2O_7 : zeigt bei isothermem u. isobarem Abbau keine Gleichgewichtsdrucke. Das Abbaudiagramm u. die Kinetik der Druckeinstellung beweisen, daß kein Zwischenoxyd, auch nicht MnO_3 , entsteht, sondern sofort das Dioxyd. MnO_2 : Es beginnt bei 300° zu zerfallen, der O_2 -Druck stellt sich reversibel ein, er ist unabhängig vom Material, dabei bilden sich feste, ungesätt. Lsgg. mit dem nächst niederen Oxyd Mn_2O_3 . Aus dieser Tatsache läßt sich die schon bekannte Abhängigkeit des Druckes von der Einwaage erklären. Mn_2O_3 ist innerhalb 615 u. 800° ein selbständig existenzfähiges Oxyd. Der irreversible Abbau verläuft zwischen 800 u. 870° über eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen zu Mn_3O_4 . Mn_3O_4 ist zwischen 970 u. 1180° ($p = 10$ mm Hg-Sauerstoffdruck) durch die Isobare als reine Verb. charakterisiert. Bei 1260° entsteht ein einphasiger Bodenkörper, der MnO - Mn_3O_4 -Mischkrystall. MnO : Der bei 1315° erhaltene Körper enthält noch etwas mehr O_2 , als der Formel MnO entspricht. — Thermochemie der Manganoxyde: $Mn_2O_7 \rightarrow 2 MnO_2 + 1\frac{1}{2} O_2$ etwa 82 kcal (aus thermochem. Daten), $4 MnO_2 \rightarrow 2 Mn_2O_3 + O_2$ 26 kcal, $4 Mn_3O_4 + O_2 \rightarrow 6 Mn_2O_3$ 54 kcal, $6 MnO + O_2 \rightarrow 2 Mn_3O_4$ 72 kcal (berechnet aus den Isobaren). Die beiden Werte 54 u. 72 kcal werden zu niedrig gefunden. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 137—48. März 1932. Stuttgart, Lab. f. anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochsch.) E. HOFFMANN.

E. H. Boomer, H. E. Morris und G. H. Argue, Anzeichen für die Existenz von Kupfercarbonyl. Beim Überleiten von H_2 - CO_2 -Gemisch oder Wassergas über einen Katalysator aus Kupfer, Aluminium u. Zink wurde (beim Abblasen aus dem Hochdruckgefäß) ein farbloses, fl. Kondensat erhalten, das beim Stehen schnell unter Gasentw. hydratisiertes Kupferoxyd abschied. Es kann sich nicht um die Hydrolyse eines im Rk.-Raum gebildeten Kupfersalzes handeln, da das Kondensat nicht sauer ist — vielmehr dürfte ein Kupfercarbonyl vorliegen, wie es schon BERTRAND (C. 1924. I. 2608) vermutet hat, MOND u. HEBERLEIN (C. 1924. II. 818) aber nicht auffinden konnten. Die Bldg. des unter Atmosphärendruck nicht existenzfähigen Carbonyls wird offenbar durch Druck begünstigt. Bei der Selbstzers. entsteht aus 3 ccml Fl. etwa 1 ccml Gas, dessen Zus. nicht immer die gleiche war (CO_2 im Mittel 60%, mitunter aber nur 10%; CO 17%, einmal bis 80%, KW-stoffe 18%, H_2 wenig). — Es besteht eine Parallele zwischen der Aktivität des Katalysators u. der Menge aus dem Kondensat abgeschiedenen Kupfers, so daß die beobachtete Verb. als Zwischenprod. der Methanolsynthese an-

gesehen werden kann. (Nature 129. 438. 19/3. 1932. Edmonton, Alberta, Canada, Univ.)

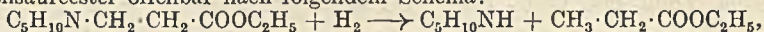
A. Rakusin, *Über die Wirkung einiger aliphatischer und anderer Alkohole auf die wasserhaltigen Krystalle einiger Salze von Kobalt, Nickel und Kupfer*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. RAKUSIN, C. 1930. I. 2228) wird nun die Wrkg. von Alkoholen auf CoCl_2 , 6 aq., $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 6 aq., NiCl_2 , 6 aq., $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 6 aq., CuCl_2 , 2 aq. u. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 6 aq. untersucht. Einzig CoCl_2 , 6 aq. wird von CH_3OH u. A. bereits in der Kälte entwässert; die übrigen Salze werden auch in der Wärme von den Alkoholen nicht angegriffen, selbst NiCl_2 , 6 aq. nicht. *Propyl-, Isopropyl-, Butyl- u. Amylalkohol* entwässern CoCl_2 , 6 aq. mit abnehmender Geschwindigkeit, *Glycerin* u. *Glykol* nur sehr wenig. (Bull. Soc. Chim. France [4] 49. 1585—90. Dez. 1931.) LORENZ.

D. Organische Chemie.

Ralph Connor, Karl Folkers und Homer Adkins, *Die Darstellung von Kupferchromoxydkatalysatoren für Hydrierungen*. Die Darst. des wirksamen Cu-Cr-Katalysators, die von den Vf. früher (C. 1931. I. 2856) beschrieben wurde, wird verbessert. Indem man ein Gemisch von Cu-Nitrat + Ba-Nitrat mit ammoniakal. Ammoniumbichromat fällt u. den Nd. nach dem Trocknen über freier Flamme zers., erhält man einen (gegen Red. u. damit Desaktivierung) stabileren u. wirksameren Katalysator. Wie Barium wirken auch Ca u. Mg. Mit Ca wurde der bisher wirksamste Katalysator (39 KAF) erhalten. Weiter beschreiben Vf. die Herst. von Kupferchromoxydkatalysatoren durch Zers. der Oxalate, durch mechan. Mischen von Kupferoxyd u. Chromoxyd, durch Zers. ihrer Nitrats, durch die Kombination von Kupfer mit CrO_3 u. durch Zers. von zusammengefälltem Cu-, Cr- u. NH_4 -Carbonat. Alle Präparate mit zweiwertigem Cu erwiesen sich als Hydrierungskatalysatoren; recht wirksam war auch hier ein Präparat, das durch Zers. der zusammen gefällten Carbonate von Cu, Cr, Ba u. NH_4 gewonnen worden war. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1138—45. März 1932. Madison, Wisconsin, Univ.) BERGMANN.

Karl Folkers und Homer Adkins, *Die katalytische Hydrierung von Estern zu Alkoholen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1931. I. 2856.) Die für einige Fälle bereits beschriebene Druckred. von Estern zu Alkoholen mit Kupfer-Chromoxyd als Katalysator wird in einer größeren Zahl von Fällen verfolgt. Es lieferte — wobei häufig Ba-, Ca- u. Mg-haltige Katalysatoren (vgl. die voranstehend referierte Arbeit) verwendet wurden — Capronsäuremethyl- u. -n-butylester n-Hexanol, Caprylsäureäthylester n-Octanol, Salicylsäuremethyl- u. -o-Kresol u. o-Methylcyclohexanol, Hexahydrobenzoesäureäthylester Cyclohexylcarbinol, Malonsäureäthylester Propionsäureäthylester u. Propylalkohol, Äthylmalonester in 0,5 Stde. neben Ausgangsmaterial 2-Methylbuttersäureäthylester u. 2-Methylbutanol-(1), in 2 Stdn. nur letzteres, α -Phenylbernsteinsäuredimethylester (nur in Abwesenheit von Methanol) langsam 2-Phenylbutandiol-(1,4), u. vor allem 3-Phenylbutanol-(1), Hydrozimsäureäthylester Hydrozintalkohol, Glutarsäuredibutylester Pentandiol-(1,5), Sebacinsäureäthylester Decandiol-(1,10), Milchsäureäthylester Propandiol-(1,2), β -Oxybuttersäureäthylester prim. u. sek. Butylalkohol, β -Acetoxymethylbuttersäureäthylester dieselben Alkohole, sowie A. u. die zugehörigen Essigsäure- u. Buttersäureester, γ -Valerolacton Pentandiol-(1,4), sowie etwas n-Pentanol, Capronsäure in Butanol u. A. etwas n-Hexanol, ein Gemisch von Stearinsäure, Butanol u. Butylstearat Octadecanol, Spermacetiöl Cetylalkohol, β -Piperidinopropionsäureäthylester Piperidin, N-Äthyl- u. N-Propylpiperidin, Propionsäureäthylester u. γ -Piperidinopropanol, *Nicolinsäureäthylester* Alkylpiperidine, Nipecotinsäureester u. andere Prodd., aber in A. nur die letztgenannte Verb., sowie 3-Methylpiperidon-(2), *N-Caproylpiperidin* N-Hexylpiperidin, *N-Äthylnipecotinsäureäthylester* N-Äthyl- β -pipercolin, α -Phenylbuttersäureäthylester KW-stoffe u. β -Äthylphenäthylalkohol, Phenylessigester Äthylbenzol u. Phenyläthylalkohol, Phenylessigsäurecyclohexylester gleichfalls Äthylbenzol u. Phenyläthylalkohol. — Genauere Zahlen werden noch angegeben für Capronsäureäthyl-, -n-butyl-, -sek.-butyl-, - β -äthoxyäthyl-, n-hexyl-, -cyclohexyl-, -hexahydrobenzyl-, -laurylester. — Da in α phenylierte Carbinole sehr rasch weiter hydriert werden, war es aussichtslos, aus Benzoesäureestern Alkohole zu gewinnen. Noch im Phenylessigester bewirkt der Kern Hydrierung bis zum Äthylbenzol; doch kann hier, wenn die Hydrierung vorzeitig abgebrochen wird, in 39,7%ig. Ausbeute β -Phenyläthylalkohol gefaßt werden. Analoges gilt für α -Phenylbuttersäureester, bei dem infolge der leichteren Hydrierbarkeit 78% 2-Phenylbutanol-(1) gefaßt werden können. Auch bei

der Phenylelessigsäure kann Verwendung eines anderen Esters oder eines besseren Katalysators zu höheren Ausbeuten führen. Carbäthoxyl u. alkoh. Hydroxyl wirken wie Phenyl labilisierend auf eine OH-Gruppe, wodurch die Ergebnisse beim Malonester, Äthylmalonester u. β -Oxybuttersäureester erklärt werden. Zwischenschaltung von C-Atomen hemmt diese Wrkg. stark (Bernsteinsäureester, Valerolacton, Glutarsäure-u. Sebacinsäureester). Phenyl- u. Carbomethoxygruppe im α -Phenylbernsteinsäure dimethylester wirken zusammen besonders stark. Eine Ausnahmestellung nimmt nur der Milchsäureester ein, der zu über 90% 1,2-Propandiol liefert. Während N-Butylpiperidin gegen die Bedingungen der Druckhydrierung bei 250° (260 at) völlig stabil ist, schwächen sauerstoffhaltige Gruppen die C-N-Bindung. So reagiert β -Piperidino-propionsäureester offenbar nach folgendem Schema:



worauf letzterer Ester zu Propylalkohol u. A. reduziert wird, die beide mit Piperidin unter W.-Austritt reagieren (was für n-Hexanol direkt bewiesen wird). Die Bldg. von 3-Methyl-2-piperidon aus Nicotinsäureäthylester ist so zu deuten, daß Nipecotinsäureester, der zunächst entsteht, zu α -Methyl- δ -aminovaleriansäureäthylester aufgespalten wird; letzterer gibt unter A.-Austritt das Piperidon. Auch die Bldg. von N-Äthyl-3-methylpiperidin aus N-Äthylnipecotinsäureester, der aus Nipecotinsäureester u. A. bei Ggw. von Nickel entstand (C. F. WINANS u. H. ADKINS, vgl. C. 1932. I. 2162), dürfte über das obige Piperidon erfolgen. — Freie Säuren hemmen im allgemeinen die Rk., nicht jedoch Stearinsäure die von n-Butylstearat. Methylester lassen sich schlechter hydrieren als andere Ester (bei der Capronsäure reagiert der Butylester 4-mal so schnell wie der Methylester); u. auch Ggw. von Methanol hemmt sehr, vielleicht weil er so viel stärker sauer ist als andere Alkohole. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Capronsäurecyclohexylesters dürfte auf einen spezif. Effekt des Cyclohexanringes zurückzuführen sein. — Geht man von 100 at auf den doppelten (dreifachen) Druck, so steigt die Geschwindigkeit ums Siebenfache (Achtundzwanzigfache) (bei Laurinsäureäthylester geprüft). Die notwendige Temp. ist innerhalb gewisser Grenzen abhängig vom H₂-Druck, der Aktivität des Katalysators, dem Verhältnis von Ester zu Katalysator u. von Verunreinigungen. Gewöhnlich ist 250° die beste Temp.; doch konnte Laurinsäureäthylester schon bei 225° glatt hydriert werden, u. auch bei 200° wurden in 7 Stdn. 24% der berechneten Menge H₂ aufgenommen (ohne daß es gelang, dabei Reduktionszwischenprodd. zu fassen). Der Zusatz von Ba zum Kupfer-Chromoxydkatalysator hat sich gut bewährt (vgl. das vorst. Ref.), besonders aber ein solcher von Mg u. Ca. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1145—54. März 1932. Madison, Wisconsin, Univ.)

BERGMANN.

Charles M. Blair und Henry R. Henze, *Die Zahl der stereoisomeren und nicht-stereoisomeren Monosubstitutionsprodukte der Paraffine*. Die Zahl der möglichen Isomeren einer Verb. mit n strukturell verschiedenen asymm. C-Atomen wird gewöhnlich zu 2^n angegeben. Trifft die strukturelle Verschiedenheit nicht zu, so erniedrigt sich die Zahl; weiterhin muß das Auftreten von pseudoasymm. C-Atomen berücksichtigt werden, so daß allgemeine Formeln nicht aufgestellt werden können. Hingegen leiten Vff., wie in den früheren Arbeiten (vgl. C. 1931. II. 1997), Rekursionsformeln ab. Die Strukturformeln der primären Monosubstitutionsprodd. RCH_2X mit insgesamt N C-Atomen ergeben sich aus denen mit $N - 1$, RX , durch jedesmaligen Ersatz von X durch CH_2X ; die beiden Anzahlen sind gleich — u. zwar gilt das sowohl für die stereoisomeren wie die nichtstereoisomeren Prodd.: P_{sN} , die Zahl der stereomeren primären Monosubstitutionsprodd. mit N C-Atomen ist A_{sN-1} (A Gesamtzahl); ebenso gilt P_{nN} (Zahl der nichtstereoisomeren Verb.) = A_{nN-1} (dabei muß man, um jedes A zu berechnen, jedes vorhergehende A kennen, wie in den früheren Mitt. gezeigt). Die Strukturformeln der sekundären Prodd. $\overset{R}{R'}>CHX$ mit N C-Atomen ergeben sich aus

denen der Verb. RX u. $R'X$ ($R + C$ -Zahl von R -Zahl von $R' = N - 1$) durch Abspaltung von X u. Verknüpfung der Reste R u. R' mit $>CHX$; die Gesamtzahl folgt aus der Kombination. Entweder haben R u. R' u n g l e i c h e C-Zahl, oder g l e i c h e (letzteres ist nur möglich, wenn $N - 1$ durch 2 teilbar ist). Für den e r s t e n F a l l ist die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten von stereoisomeren u. nichtstereoisomeren Formen von R u. R' $A_{s_i} \times A_{s_j} + A_{s_i} \times A_{n_j} + A_{n_i} \times A_{s_j} + A_{n_i} \times A_{n_j} = T_i \times T_j$. Da $>CHX$ hier stets asymm. wird, ist die Isomerenzahl in jedem Fall $2T_i \times T_j$, die Gesamtzahl der stereomeren Monosubstitutionsprodd. $2\sum T_i T_j$, wo i u. j ganze positive Zahlen sind, $i + j = N - 1$; $i > j$. Die Zahl der Terme $T_i T_j$ ist $(N - 2)/2$ für gerades, $(N - 3)/2$ für ungerades N . Für den z w e i t e n F a l l (g l e i c h e C-Zahl von R u. R')

erhält man, wenn R u. R' ident. stereomere Reste sind, die Zahl $A s_i$ von möglichen Kombinationen, wenn R u. R' ident. u. nicht stereomer sind, keine neuen Stereomeren, wenn R u. R' nicht ident. sind, ob sie stereomer sind oder nicht, eine Anzahl von $A s_i (A s_i - 1) / 2 + A s_i \times A n_i + A n_i (A n_i - 1) / 2$ Kombinationen, also, da das Schlüsselatom asymm. wird, von $A s_i (A s_i - 1) + 2 A s_i \times A n_i + A n_i (A n_i - 1)$ Verbb. Im ganzen ergibt der zweite Fall $(T_i)^2 - A n_i$ stereomere u. $A n_i$ nichtstereomere Verbb. ($i > 0$; $2 i = N - 1$). — Für die Formeln der tertiären Prodd. läßt sich ein analoges Verf. anwenden; ihre Zahl ergibt sich durch die Zahl der Kombinationen von R, R' u. R'' in RR'R'/CX. Hier sind wieder drei Fälle möglich: Alle drei R haben ungleiche C-Zahl, zwei R haben gleiche C-Zahl u. alle R haben gleiche C-Zahl. Im ersten Fall ist jedesmal die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten $T_i \times T_j \times T_k$, da das Schlüsselatom asymm. ist, die Zahl der Isomeren $2 T_i \times T_j \times T_k$ u. die Gesamtzahl der stereomeren Monosubstitutionsprodd. $2 \sum T_i T_j T_k$, wo $i > j > k$ u. $i + j + k = N - 1$. Die Zahl der Terme $T_i T_j T_k$ ist, wenn N gerade u. $N/6$ oder $(N - 2)/6$ eine ganze Zahl ist, $(N - 2)(N - 6)/12$, wenn N gerade u. $(N + 2)/6$ eine ganze Zahl ist, $(N - 4)^2/12$, wenn N ungerade u. $(N + 1)/6$ oder $(N + 3)/6$ eine ganze Zahl, $(N - 3)(N - 5)/12$ u. wenn N ungerade u. $(N - 1)/6$ eine ganze Zahl, $[(N - 4)^2 + 3]/12$. Im zweiten Fall (R' u. R mit gleicher C-Zahl) können R u. R' sowohl strukturell wie ster. ident. sein — dann ergibt die Kombination von ster. ident. R u. R' mit sowohl stereoisomeren wie nicht stereomeren R'' $A s_i \times T_j$ Isomere, die Kombination von nicht stereomeren, ident. R u. R' mit stereomeren R'' $A n_i \times A s_j$, während die Kombination von ident., nicht stereomeren R u. R' mit nicht stereomeren R'' keine neuen Isomeren liefert — oder R u. R' können nicht ident. sein — dann ist die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten von nicht ident., sowohl stereomeren wie nicht stereomeren R, R' u. R'' $[A s_i (A s_i - 1) / 2 + A s_i A n_i + A n_i (A n_i - 1) / 2] T_j$ bzw., da das zentrale C-Atom stets asymm. wird, die Zahl von Isomeren doppelt so groß. Die Gesamtzahl der nicht stereomeren Kernsubstitutionsprodd. aus diesem zweiten Fall ist $A n_i \times A n_j$, die der stereomeren $\sum [(T_i^2 - A n_i) T_j + A n_i \times A s_j]$, wo $2 i + j = N - 1$. Die Zahl der Terme dieser Summe ist für die vier oben unterschiedenen Fälle $(N - 2)/2$; $(N - 4)/2$; $(N - 3)/2$ bzw. $(N - 5)/2$. Im dritten Fall (alle R haben gleichen C-Geh.) können mindestens zwei von den drei R absol. ident. sein — dann ergibt die Kombination von ident., stereomeren R u. R' mit sowohl stereomeren wie nicht stereomeren R'' $A s_i \times T_i$ Isomere, die Kombination von ident., nicht stereomeren R u. R' mit stereomeren R'' $A n_i \times A s_i$, die von ident., nicht stereomeren R u. R' mit nicht stereomeren R'' keine neuen Isomeren — oder nicht einmal zwei von den drei R sind absol. ident. — dann ergeben sich wieder $A s_i (A s_i - 1)(A s_i - 2)/6 + A n_i A s_i (A s_i - 1)/2 + A n_i (A n_i - 1)/2 + A n_i (A n_i - 1)(A n_i - 2)/6$ Kombinationen bzw. die doppelte Zahl von Isomeren. In diesem dritten Fall ist die Zahl der nicht stereomeren Verbb. $(A n_i)^2$, die der stereomeren $(2 T_i + T_i^2)/3 - A n_i^2$, wo $3 i = N - 1$. — Es wird für $N = 13$ die Auswertung der angegebenen Formeln durchgeführt u. für $N = 1$ bis $N = 20$ die Zahl der Isomeren tabellar. zusammengestellt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1098—1106. März 1932. Austin, Texas, Univ.)

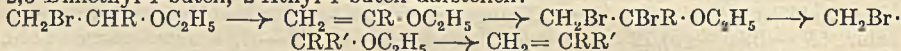
BERGMANN.

H. S. Booth, W. L. Mong und P. E. Burchfield, *Fluorierung des Hexachloräthans unter Druck*. Bei Vorvers., Hexachloräthan nach SWARTS (C. 1925. I. 1287) mittels reinem SbF_3 in Ggw. von $SbCl_5$ unter Atmosphärendruck bei peinlichem Feuchtigkeitsausschluß zu fluorieren, trat keine Rk. ein; im anderen Fall entstand als Hauptprod. eine Fl. vom Kp. ca. 91° ($C_2F_2Cl_4$), daneben eine kristallin. Abscheidung (C_2FC_2). Spuren von Feuchtigkeit scheinen also die Rk. zu katalysieren. — Bei Vers. in der Bombe bei Temp. von $300-325^\circ$ wurden erhalten: Als Hauptprod. eine Fl. $CFCl_2 \cdot CFCl_2$, Kp. 740.3 91° , ferner eine Fl. $CF_2Cl \cdot CFCl_2$, Kp. 740.3 46.5° , eine Fl. C_2Cl_4 , Kp. 740.3 119° , eine in fester Form anfallende Verb. $CFCl_2 \cdot CCl_2$, Kp. 740.3 136.8° u. neben unverändertem C_2Cl_6 verhältnismäßig kleine Mengen dreier Gase, wahrscheinlich C_2F_6 , C_2F_5Cl u. $C_2F_4Cl_2$. Die fl. Prodd. wurden identifiziert durch Best. ihrer Mol.-Gew. u. ihrer Cl-Geh. (Einzelheiten im Original), einige ihrer physikal. Eig. werden mitgeteilt. Ihre Konst. sind in einer Arbeit von BOOTH, BIXBY, MC KELVEY u. BURCHFIELD, deren Veröffentlichung noch aussteht, festgestellt worden. Die Löslichkeit von über 100 Substanzen in $C_2Cl_4F_3$ u. $C_2Cl_4F_2$ wird tabellar. wiedergegeben. Chem. sind die Verbb. ziemlich indifferent; in der Hitze u. beim Eintropfen in eine Lsg. von metall. Na in fl. NH_3 erfolgt schnell Zers. Die Stabilität steigt mit wachsendem F-Geh. Die gasförmigen Verbb. erwiesen sich nach ihrer Reinigung als geruchlos u.

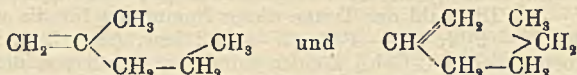
unbrennbar; über ihre genauere Unters. wird ebenfalls noch berichtet. (Ind. engin. Chem. 24. 328—31. März 1932. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) PANGRITZ.

Claude G. Schmitt und **Cecil E. Boord**, *Kernsynthesen in der Olefinreihe*. 3. Mitt. *Die Hexene*. (2. Mitt. C. 1931. I. 3099; vgl. C. 1931. II. 1121.) Von den 13 möglichen Hexenen haben Vff. nach der früher angegebenen Methode 10, darunter alle bisher unbekannt, synthetisiert. Zu den monosubstituierten Äthylenen $R \cdot CH = CH_2$ gehören 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten u. tert. Butyläthylen, die bis auf das letzte, dessen Synthese mißlang, aus α, β -Dibromäthyläther mit $RMgX$ über die Zwischenverb. $CH_2Br \cdot CHR \cdot OC_2H_5$ dargestellt wurden. Die symm. disubstituierten Äthylen 2-Hexen, 3-Hexen u. 4-Methyl-2-penten wurden nach dem Schema gewonnen: $R \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5 \rightarrow R \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot OC_2H_5 \rightarrow R \cdot CHBr \cdot CHR' \cdot OC_2H_5 \rightarrow R \cdot CH = CH \cdot R'$

Nach der von LAUER u. SPIELMAN (C. 1931. I. 3100) angegebenen Modifikation des Verf. lassen sich auch die asymm. disubstituierten Äthylen 2-Methyl-1-penten, 2,3-Dimethyl-1-buten, 2-Äthyl-1-buten darstellen:



Ferner wurde 2-Methyl-2-penten (aus Isobutyraldehyd) als Vertreter der trisubstituierten Äthylen dargestellt; unsynthetisiert blieben 3-Methyl-2-penten u. 2,3-Dimethyl-1-buten. Die bisherigen Angaben über Hexene sind zum großen Teil unzuverlässig, die physikal. Konstanten der Hexene sind tabellar. zusammengestellt. An Kp.-Regelmäßigkeiten ergibt sich, daß α -Olefine niedriger siedend als die β -Olefine, daß Verzweigung eines an ein Äthylen-C-atom gebundenen Alkyls den Kp. erniedrigt u. Anheftung von Methylen an den Äthylen-C-Atomen den Kp. erhöht (die Regel von PAWLOW, LIEBIGS Ann. 196 [1879]. 126, ist nicht begründet). Vff. vermuten, daß die allgemeine Regel gilt: je exponierter die ungesätt. Stelle ist, um so tiefer der Kp. Man muß aus diesem Satz schließen, daß 2-Methylpenten-(1) u. 1-Hexen die folgenden Raumformeln besitzen:



D.D. u. Brechungsexponenten gehen im allgemeinen den Kpp. parallel; das am tiefsten sd. tertiäre Butyläthylen hat die geringste D. u. den niedrigsten Brechungsindex, das am höchsten sd. Tetramethyläthylen die höchsten. — Von den cis-trans-isomeren 3-Methyl-2-penten von RISSEGHEM (C. 1923. I. 30) haben Vff. das niedriger sd. (nach unveröffentlichten Beobachtungen) gleichfalls u. mit der Erwartung besser entsprechenden Konstanten erhalten; das höher sd. scheint nicht das von RISSEGHEM als solches erhaltene Prod., sondern eine Zwischenfraktion zwischen letzterem u. dem niedriger sd. Isomeren zu sein. Von 4-Methyl-2-penten konnten beide Isomere — das niedriger sd. nicht absol. rein — dargestellt werden. Nach der oben angegebenen Regel sollte das höher sd. Prod. die trans-Form sein, da sie die „verstecktere“ Doppelbindung enthält. Diese Gesetzmäßigkeit könnte auch der Grund dafür sein daß 2-Hexen oder 3-Hexen sich nicht in Isomere zerlegen lassen, weil die Konfiguration der geometr. Isomeren hier zu wenig verschieden ist. — Die Mol.-Refr. der Hexene stimmen besser mit den EISENLOHRschen Äquivalenten als denen von BRÜHL überein. In einer Reihe von Fällen treten bemerkenswerterweise Anomalien auf, obwohl keine konjugierten Doppelbindungen vorhanden sind.

Versuche. α -Chlorisobutyläthyläther $C_6H_{13}OCl$ Kp.₂₄ 43°. — α, β -Dibromisobutyläthyläther $C_6H_{12}OBr_2$ (im Original—OBr; D. Ref.). Darst. wie üblich. — α, β -Dibromäther können weiter durch Bromaddition an α, β -ungesätt. Äther sowie durch Einw. von Brom auf die methylalkoh. Lsg. eines aliphat. Aldehyds (vgl. SPÄTH u. GÖHRING, Monatsh. Chem. 41 [1920]. 319) dargestellt werden. Für die Darst. von 2-Äthoxypropen (Kp.₇₄₈ 61—63°, $n_D^{20} = 1,3915$, $d_4^{20} = 0,7712$) aus β -Äthoxypropylbromid u. von 2-Äthoxybuten (Kp.₇₄₅ 84—87°, $n_D^{20} = 1,4018$, $d_4^{20} = 0,7848$) aus β -Äthoxybutylbromid wird eine genaue Vorschrift angegeben; ihre rohen Bromadditionsprodd. werden direkt mit GRIGNARD-Verbb. umgesetzt (10—30% Überschuß). — 1-Brom-2-äthoxyhexan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₁₉ 86,5°. — 1-Brom-2-äthoxy-4-methylpentan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₂₅ 85,0°. — 1-Brom-2-äthoxy-3-methylpentan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₁₃ 74/75°. — 2-Brom-3-äthoxyhexan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₁₂ 73,0°. — 2-Brom-3-äthoxy-3-methylpentan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₂₅ 79,5°. — 4-Brom-3-methoxyhexan, $C_7H_{15}OBr$, Kp.₁₂ 65—66°. — 1-Brom-2-äthoxy-2-methylpentan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₁₉ 81—82°. — 1-Brom-2-äthoxy-2,3-dimethylbutan,

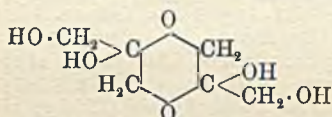
$C_8H_{17}OBr$, Kp.₁₅ 78—79°. — *1-Brom-2-äthoxy-2-äthylbutan*, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₁₇ 79—81°. — *2-Brom-3-äthoxy-2-methylpentan*, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₂₀ 65—67°. — Die *Hexene*, C_6H_{12} , wurden in der üblichen Weise mit Zinkstaub u. Propylalkohol dargestellt: *1-Hexen*, Kp.₇₆₀ 63,4—63,7°, $d_{20}^4 = 0,6732$, $n_D^{20} = 1,3858$, MR = 29,33 (ber. 29,44). — *4-Methyl-1-penten*, Kp.₇₆₀ 53,6—54,0, $d_{20}^4 = 0,6700$, $n_D^{20} = 1,3835$, MR = 29,31. — *3-Methyl-1-penten*, Kp.₇₆₀ 53,6—53,9°, $d_{20}^4 = 0,6646$, $n_D^{20} = 1,3825$, MR = 29,48. — *2-Hexen*, Kp.₇₆₀ 67,9—68,1, $d_{20}^4 = 0,6813$, $n_D^{20} = 1,3928$, MR = 29,45. — *4-Methyl-2-penten A*, Kp.₇₆₀ 57,7—58,5°, $d_{20}^4 = 0,6709$, $n_D^{20} = 1,3885$, MR = 29,61. — *4-Methyl-2-penten B*, Kp.₇₆₀ 54,2—55,2°, $d_{20}^4 = 0,6702$, $n_D^{20} = 1,3881$, MR = 29,61. — *3-Hexen*, Kp.₇₆₀ 66,6—67,0°, $d_{20}^4 = 0,6816$, $n_D^{20} = 1,3942$, MR = 29,53. — *2-Methyl-1-penten*, Kp.₇₆₀ 61,5—62,0°, $d_{20}^4 = 0,6817$, $n_D^{20} = 1,3921$, MR = 29,38. — *2,3-Dimethyl-1-buten*, Kp.₇₆₀ 56,0—56,5°, $d_{20}^4 = 0,6803$, $n_D^{20} = 1,3995$, MR = 29,33. — *2-Äthyl-1-buten*, Kp.₇₆₀ 66,2—66,7°, $d_{20}^4 = 0,6914$, $n_D^{20} = 1,3990$, MR = 29,41. — *2-Methyl-2-penten*, Kp.₇₆₀ 67,2—67,5°, $d_{20}^4 = 0,6904$, $n_D^{20} = 1,4005$, MR = 29,56. — *1,2-Dibromhexan*, $C_6H_{12}Br_2$. Aus 1-Hexen u. Brom in Chlf. unterhalb 5°; Kp.₁₈ 89—90°. — Analog.: *1,2-Dibrom-3-methylpentan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₃₀ 99°. — *1,2-Dibrom-4-methylpentan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₂₁ 87°. — *2,3-Dibromhexan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₁₈ 90°. — *2,3-Dibrom-4-methylpentan A*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₁₈ 72—73°. — *2,3-Dibrom-4-methylpentan B*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₂₂ 78°. — *3,4-Dibromhexan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₁₃ 80—81°. — *1,3-Dibrom-2-methylpentan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₂₀ 87—88°. — *1,2-Dibrom-2,3-dimethylbutan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₁₇ 80°. — *1,2-Dibrom-2-äthylbutan*, Kp.₂₁ 87°. — *2,3-Dibrom-2-methylpentan*, $C_6H_{12}Br_2$, Kp.₁₈ 71—72°. — Von allen Verb. sind D.D., Brechungsexponenten u. Mol.-Refr. angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 751—61. Febr. 1932. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.) BERGMANN.

Geza Braun, *Darstellung von Epichlor- und Epibromhydrin*. Am besten erwies sich die für Laboratoriumsbedingungen abgeänderte Methode von GRIESHEIM (D. R. P. 246242; C. 1912. I. 1677): Umwandlung von *Dichlorhydrin* (1350 g) mit $Ca(OH)_2$ (techn. 88%, 840 g) in Ggw. von W. (840 g) bei Zimmertemp., Entfernen des *Epichlorhydrins* durch fraktionierte Dest. u. Wiederbehandlung des Rückstandes mit $Ca(OH)_2$; Ausbeute 80% der theoret.; Kp.₁₀ 30—32°, Kp. 115—117°, D.₂₀ 1,18. — *Epibromhydrin* entsteht ebenso aus *Dibromhydrin*, schon bei einmaliger Behandlung mit 90% Ausbeute; Kp.₅₀ 61—62°, Kp. 134—136°, D. 1,665. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1248—50. März 1932. New York, N. Y. FLEISCHMANN Lab.) BUSCH.

P. C. Rây, *Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Sulfiden*. Vf. gibt eine Zusammenfassung seiner Arbeiten über Bldg., Eigg., u. Konst. der Molekülverb. aus Pt-, Au-, Ag-, Hg-, Sb-, Cd- u. Zn-Salzen mit organ. Schwefelverb. *Platinchlorwasserstoffsäure* u. *Platintetrahalogenide* reagieren mit Mercaptanen, Sulfiden u. Disulfiden unter Bldg. komplizierter, sulfoniumartiger Verb. (vgl. RÂY u. GUPTA, C. 1931. II. 830). *Mercurijodid* gibt mit Alkyljodid u. Alkylsulfid, -disulfid oder -trisulfid die Komplexverb. $R_3S \cdot HgJ_3$ u. $(R_3S)_2HgJ_4$ entsprechend $KHgJ_3$ u. K_2HgJ_4 (vgl. RÂY u. ADHIKARI, C. 1930. II. 1219). Aus *Goldchlorwasserstoffsäure* u. *Goldchlorid* bei Rk. mit Mercaptanen u. Sulfiden, sowie aus *Silbernitrat* mit Sulfiden u. Disulfiden entstehen Additionsverb. (vgl. RÂY u. SEN, C. 1930. I. 3423) *Cadmium-* u. *Zinkjodid* reagieren wie *Mercurijodid*; das Zn-Salz bildet noch eine Verb. $[(CH_3)_3S]_4ZnJ_6$. *Antimonhalogenide* geben mit Alkylhalogeniden u. Alkylsulfiden Komplexverb. wie $R_3S \cdot SbHal_3$ u. $(R_3S)_3SbHal_6$ (vgl. RÂY, ADHIKARI u. RÂY, C. 1931. II. 2591). *Antimontrichlorid* gibt mit Alkylsulfiden *Sulfoniumverb.* (vgl. C. 1932. I. 934). Wird $SbCl_3$ mit einem gemischten Sulfid wie *Methyläthylsulfid* umgesetzt, so entsteht eine vielleicht opt.-akt. Verb. (siehe nebenst.) mit asymm. Schwefel. Mit Ausnahme der Sb-Derivv. tauschen alle diese Verb. von Metallsalzen mit organ. Sulfiden bei Rk. mit NH_3 ihre Alkylsulfidgruppen gegen Ammoniak aus. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 537—40. Nov. 1931. Calcutta, Univ.) STOLPP.

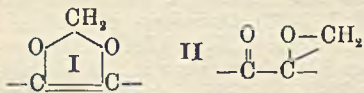
W. Herold, *Über den Zustand der Oxyaldehyde und Oxyketone in Lösungen*. Im Anschluß an die Unterss. über den Zustand von Aldehyden u. Ketonen in Lsg. (C. 1931. I. 2837. 2838) untersucht Vf. Oxyaldehyde u. Oxyketone, bei denen die Halbacetalbildg. im Mol. stattfinden kann. Für den γ -Oxy-n-butanaldehyd wird festgestellt — Methode wie früher — daß in Heptan, Äther, W., Methanol u. Isopropylalkohol $9,6 \pm 0,3$; $6,3 \pm 0,5$; $12,5 \pm 0,7$; $7,2 \pm 0,5$; $11,9 \pm 0,7\%$ der Einwaage als freier Aldehyd vorliegen. Die Halbacetalbildg. kann nicht zwischen verschiedenen Moll. stattfinden, weil die Absorption konzentrationsunabhängig ist. In W. u. Alkoholen tritt außerdem Solvatation der Aldehydgruppe ein, u. zwar ist nach den Messungen an unsubstituierten

analogen Aldehyden zu erwarten, daß in W. u. Isopropylalkohol ca. 75%, in Methanol ca. 20% des Aldehyds als Cycloacetal vorliegen u. der Rest, abgesehen von dem in der Aldehydform vorhandenen Anteil, als Solvat (Alkoholat bzw. Hydrat). — Da bei den Zuckern auch die Ketosen Cycloacetale bilden können, während die einfachen aliph. Ketone Solvatbildung nicht zeigen, wird untersucht, ob bereits ein oder zwei α -ständige Hydroxyle die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe so stark erhöhen — u. zwar am Mono- u. Dioxyaceton. Ersteres zeigte in Heptan u. A. ein Ansteigen der Absorptionskurve bis zu einem nach ca. 3 Stdn. erreichten, dann einige Tage beständigen Maximum (weiterhin tritt Zers. ein). In Methanol folgte auf das Ansteigen ein schwaches Absinken. Der Anstieg — der auch bei der Heptanlsg. u. Ä.-Lsg. des Oxybutanaldehyds beobachtet wurde — geht zurück auf Depolymerisation eines durch intermol. Halbacetalbildung entstandenen Prod. Das Absinken in Methanol ist als Halbacetalbildung (Addition von CH_3OH am Carbonyl) zu deuten. Setzt man ausgehend von dem $\log k_{\text{max}}$ in Heptan (= 1,67) — in Analogie zu den Verhältnissen bei einfachen Ketonen — $\log K_0$ (K_0 ist der richtige Absorptionskoeff.) in A. zu 1,72, im Methanol zu 1,74, in W. zu 1,76 an, so folgt aus den \log der gemessenen scheinbaren Absorptionskoeff. k_t , daß in A. 5%, in Methanol 21%, in W. 16% des Oxyacetons als Solvat vorliegen. — Das zunächst dimer l. Dioxyaceton zeigt auch nach einstädtigem Erwärmen auf 80° in Dioxan keine konstante Absorption; auch nach 150 Stdn. war der Endwert von $\log k_t$ (1,15) noch nicht ganz erreicht. Da $\log k_0$ hier mindestens so groß ist wie beim Oxyaceton, fehlt am Ende mehr als $\frac{2}{3}$ der Carbonylabsorption, am Anfang die gesamte. Danach hat das dimere Dioxyaceton die nebenstehende Formel. $\log k_0$ für das monomere Dioxyaceton ist prinzipiell aus der Zerfallsgeschwindigkeit des Dimeren zu bestimmen. Vorbehaltlich weiterer Messungen steht fest, daß Dioxyaceton noch leichter Halbacetale



bildet als die Monoxyverb.; es sollen an einfach substituierten aliph. Ketonen Unters. in dieser Richtung angestellt werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 16. 213—20. März 1932. Kiel, Univ.-physik.-chem. Lab.) BERGMANN.

Fritz Arndt, J. Amende und W. Ender, *Synthesen mit Diazomethan*. VII. *Weiteres über die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen*. (VI. vgl. C. 1929. I. 1003.) Vff. fassen die hier mitgeteilten u. die bisherigen Erfahrungen (vgl. auch E. MOSETTIG, C. 1929. I. 2977. 1930. II. 2518. 1931. I. 2750) zu befolgendem Schema zusammen, das den Gesamtverlauf der Umsetzung von Aldehyden (A, E) u. Ketonen (C, G, wobei an Stelle von CH_3 ein anderer indifferentere Substituent treten kann) mit Diazomethan in seiner Abhängigkeit von der Natur von R u. von katalytischen Einflüssen darstellt. Positives R wie z. B. CCl_3 u. o-Nitrophenyl, begünstigt die primäre Rk. von Carbonyl, u. lenkt von B aus vorwiegend zu D, von E_1 aus dagegen zu G (Alternieren des R-Einflusses!), u. solches R wandert schwer ($B \rightarrow E$). Indifferentes Aryl R, besonders Piperonyl, lenkt von B aus zu C, von E_1 aus dagegen vorwiegend zu K (Alternieren!), u. wandert leicht ($B \rightarrow E$). Hydroxylverb. katalysieren allgemein die primäre Rk. des Carbonyls, u. außerdem die R-Wanderung $B \rightarrow E$, während sie Rkk. $B \rightarrow C$ u. $B \rightarrow D$ nicht katalysieren.



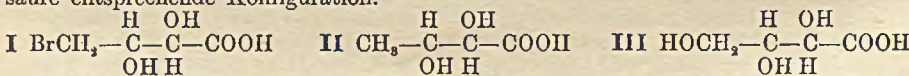
Bei o- u. p-Nitrobenzaldehyd ist die Rk. über E, u. für o-Nitrobenzaldehyd auch die Bldg. von C, nur Nebenrk.; die Rk. über E, die hier zu G führt, u. das Weiterreagieren von C, das zu F u. etwas G führt, können hier durch völligen Ausschluß von Hydroxylverb. fast ganz verhindert, durch reichlichen Zusatz von Hydroxylverb. verstärkt werden. Bei R = Piperonyl unterbleibt das Weiterreagieren von C stets, in Ggw. von viel CH_3OH wird Rk. $B \rightarrow E \rightarrow K$ Hauptrk. Chloral reagiert nach $A \rightarrow B \rightarrow D$, Chloralhydrat daneben nach $P \rightarrow Q$. Monochloracetaldehyd reagiert überwiegend über $B \rightarrow C$, Monochloraceton dagegen überwiegend nach $C \rightarrow C_1 \rightarrow F$, daneben über H. Ohne wesentliche Katalyse erfolgt also bei gleichem R die H-Wanderung leichter als R-Wanderung. 1,1,1-Trichloraceton reagiert prakt. ausschließlich nach $C \rightarrow C_1 \rightarrow F$. — 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd liefert kein Trinitroacetophenon (im Gegensatz zu SONN, C. 1926. I. 66), sondern reagiert primär als Trinitroverb. (vgl. HEINKE, C. 1898. II. 196). — Bei α -Diketonen (R = Carbonyl, also positiv) steht Bldg. von Methylenäther (I) oder Äthylenoxyd (II) zur Auswahl. Phenanthrenchinon liefert ohne wesentliche Katalyse hauptsächlich II, in Ggw. von viel

174°. — *1,1,1-Trichloracetone*, $C_2H_3OCl_3$. Darst. durch Oxydation von *1,1,1-Trichlorisopropylalkohol* mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 , über Semicarbazone gereinigt. Kp. 134°, Kp.₁₀ 27,5—28°. Im Original spektrochem. Daten von v. AUWERS. — *1,1,1,3-Tetrachloracetone*, aus dem vorigen mit SO_2Cl_2 bei 180°. Kp.₁₃ 71—72°, Hydrat F. 65°. — *1,1,1-Trichlorisobutylenoxyd*, $C_4H_5OCl_3$, aus Trichloracetone u. CH_2N_2 . Kp.₁₀ 51°, F. 53 bis 54°, anscheinend dimorph. — *Äthylenoxyd (II) aus Phenanthrenchinon*, $C_{15}H_{10}O_2$, schwach gelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 166°. — *Chlorhydrin des Vorigen*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, gelbe Nadeln aus CH_3OH oder PÄe., F. 117°. *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{15}O_3Cl$, schwach gelbe Prismen aus Essigester, F. 168°. — *N-Methoxy-3-oxycarbostyryl*, $C_{10}H_9O_3N$, farblose Nadelchen aus CH_3OH , F. 203°. Red. in A. mit Zn u. verd. HCl gibt 3-Oxycarbostyryl (VI. Mitt.), F. 258°. — *N-Methoxy-3-methoxycarbostyryl*, $C_{11}H_{11}O_3N$, farblose weiche Nadeln aus CH_3OH , F. 128—129°. Red. wie oben gibt 3-Methoxycarbostyryl (VI. Mitt.), F. 194°.

Lsg. von Chloralhydrat in Ä. reagiert, wie Chloral, mit CH_2N_2 o h n e N_2 -Entw. unter Bldg. der Anlagerungsverb. Die aus Chloral hergestellte Lsg. der letzteren wird durch Chloralhydrat nicht zers. Die sofortige N_2 -Entw. beim Umsetzen von *krystallisiertem* Chloralhydrat mit CH_2N_2 in Ä. beruht hauptsächlich auf Siedesteinwrkg., nicht auf katalyt. Zers. der Anlagerungsverb. durch Säurewrkg. von noch nicht umgesetztem Chloralhydrat, wie MEERWEIN (C. 1929. I. 2402) angenommen hat. (Monatsh. Chem. 59. 202—19. 1932.) ARNDT.

L. Irrera, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Formaldehyd und Ameisensäure*. Formaldehyd wird durch langsame Zers. von Trioxymethylen mit $CaCl_2$ u. Leiten der sich entwickelnden Dämpfe in absol. Ä. rein u. wasserfrei erhalten. Bei Zusatz dieser äth. Lsg. zu einer äth. Lsg. von Diazomethan findet lebhaftes Stickstoffentw. statt. Trotzdem konnte kein Rk.-Prod. isoliert werden. Infolge einer sek. Rk. scheint *Methylcarbonylamin* entstanden zu sein. — Bei der Einw. von Diazomethan in äth. Lsg. auf eine 20%ig. äth. Lsg. von Ameisensäure wird Essigsäuremethylester als Rk.-Prod. nachgewiesen. (Gazz. chim. Ital. 62. 30—33. Jan. 1932. Messina, Univ.) FIEDLER.

Geza Braun, *Oxydation von ungesättigten Verbindungen*. VI. *Synthese von 3-Bromthreonsäure*. Ergänzung zum Beweis der Konfiguration von *d,l-1,2-Dioxybuttersäuren*. (V. vgl. C. 1930. II. 2512.) Die Konfiguration der durch Oxydation von 3-Bromcrotonsäure erhaltenen 3-Bromthreonsäure (I) wird durch Oxydation zur *d,l-Weinsäure* bewiesen. — Die Säure I gibt mit CH_3COOAg Säure III, mit Pd, H_2 Säure II. — Danach besitzt die *d,l-1,2-Dioxybuttersäure* (F. 74°) dieselbe Konfiguration wie *d,l-Weinsäure* u. folglich die *d,l-Erythro-1,2-dioxybuttersäure* (F. 81,8°) die der Mesoweinsäure entsprechende Konfiguration.



Versuche. *d,l-Threo-1,2-dioxy-3-brombuttersäure (3-Bromthreonsäure)* $C_4H_7O_4Br$ (I), aus 3-Bromcrotonsäure in W. + Osmiumsäure + Bariumchlorat bei 2—3°, Krystalle, aus w. Äthylacetat + w. Chlf., F. 107°. Fällt aus einer Acetonlsg. von NaJ NaBr, wobei wahrscheinlich Übergang in 3-Jodthreonsäure erfolgt. — 3-Bromthreonsäure gibt bei direkter Oxydation mit verd. HNO_3 (D. 1,21) bei 56°, besser nach Entfernung des Br mit Silberacetat neben geringen Mengen Oxalsäure ausschließlich *d,l-Weinsäure*. — 3-Bromthreonsäure gibt bei der Red. in Essigsäure in Zn, wobei anscheinend eher Hydrolyse als Red. erfolgt, das *Lacton der Threonsäure* (?). — Red. von 3-bromthreonsäure Na mit Pd, H_2 gibt nur wenig Dioxybuttersäure, Red. mit Pd, H_2 in alkal. Lsg. bei 0° gibt *d,l-Threo-1,2-dioxybuttersäure* $C_4H_8O_4$ (II), F. 74°. — *d,l-Threonsäure* $C_4H_8O_5$ (III), aus 3-Bromthreonsäure + Ag-Acetat in wss. Lsg.; Krystalle, aus Aceton, F. 99°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1133—37. März 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) BUSCH.

Ernest Gordon Cox, *Eine X-Strahlen-Untersuchung von β -Methylxylosid*. (Vgl. C. 1931. II. 3097.) Aus A. gewonnene Krystalle von β -Methylxylosid erwiesen sich als monoklin sphenoidal u. zeigten die Flächen: (001), (011), (110), ($\bar{1}10$), (011), (101) u. ($\bar{1}01$), die beiden letzten seltener. Besonders gut entwickelt sind (110), ($\bar{1}10$) u. (001). An Winkeln wurden goniometr. gemessen: (110):($\bar{1}10$) = 92° 15', (001): (110) = 74° 01', (001): (011) = 45° 38', (011): (110) = 70° 59', (011): (110) = 44° 54' u. (101): (110) = 68° 46'. Daraus $a:b:c = 1,040:1:1,022$; $\beta = 113^\circ 25'$. Hauptbrechungsindex 1,51. Ebene der opt. Achsen (010), die eine ist nahezu parallel der *c*-Achse. Der scheinbare Winkel der opt. Achsen ist ca. 60° (Luft). — Aus der X-Strahlenunters. (Cu-K α -

Strahlung) folgt: $a = 7,82$, $b = 6,89$, $c = 7,74 \text{ \AA}$; $a:b:c = 1,135:1:1,123$; $\beta = 113^\circ 10'$. Die schlechte Übereinstimmung mit dem goniometr. ermittelten Achsenverhältnis glaubt Vf. dadurch erklären zu können, daß einige Flächen sehr hohe Indices haben. Setzt man statt (110) (10, 11, 0) u. statt (011) (0, 11, 10), so ergibt sich $a:b:c = 1,144:1:1,123$ in guter Übereinstimmung mit den röntgenograph. ermittelten Zahlen. — Unter Annahme von 2 Molekülen in der Elementarzelle berechnet D. 1,412, gef. ca. 1,40. Raumgruppe C_2^n . (Journ. chem. Soc., London 1932. 138—42. Jan. Edgabaon, Univ.) OHLE.

Charles D. Hurd und **Lloyd L. Isehour**, *Pentosereaktionen. II. Derivate der Xylose.* (I. vgl. C. 1932. I. 2017.) Xylosan, dargestellt aus α -D-Xylose durch Erhitzen im Vakuum nach PICTET, amorphe, wachsartige M., ist leicht oxydabel, liegt in Eg. in monomerer, in W. in trimerer Form (braune Lsg.) vor. Diacetylxylan zeigt dieselbe Polymerisationstendenz. Es wurde auch aus Diacetylxylal mit Benzopersäure dargestellt, jedoch bleibt die Intensität der auf den beiden Wegen erhaltenen amorphen Prodd. zweifelhaft. — Xylosan gibt mit sd. $12^\circ/_{\text{ig}}$. HCl in 24 Stdn. nur 75% d. Th. an Furfurol. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 693—98. Febr. 1932. Evanston, Univ.) OHLE.

T. Tomonari, **C. Trogus** und **K. Hess**, *Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch Nitrocellulose verschiedener Stabilität.* III. Mitt. zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges. (II. vgl. C. 1932. I. 378.) Vff. zeigen mit Hilfe einer refraktometr. Methode, daß für die Instabilität unbehandelter Nitrocellulose eine Fremdstanz verantwortlich zu machen ist. Es wurden nach verschiedenen Methoden erhaltene Nitrocellulosepräparate (N-Geh. zwischen 13,24 u. 13,67%) vor u. nach der Stabilisierung (mehrere Verf.) in Aceton-A.-Gemischen wechselnder Konz. mehrere Stdn. geschüttelt, wobei folgende Bereiche sich ergaben: 1. Völlige Lsg. 0—50% A. (I). 2. Teilweise Lsg. 50—60% A. (II). 3. Quellung 60—100% A. (III). Der Brechungsindexunterschied Δn der dekantierten klaren Lsg. gegenüber dem reinen Lösungsm. stieg in I proportional der Konz. an Nitrocellulose an u. sank für stabile Nitrocellulose (A) in II auf den Wert des reinen Lösungsm. herab, den er in III zwischen 60 u. 70% A. erreichte. Im Gegensatz hierzu nimmt der Brechungsindex von instabiler Nitrocellulose (B) im Bereich II proportional der abnehmenden Konz. an B zwar ebenfalls ab, aber nicht bis zum Wert des reinen Lösungsm., sondern zeigt im Bereich III einen konstant bleibenden Δn zwischen Lsg. u. reinem Lösungsm., der für alle untersuchten instabilen Präparate gleich groß ist. — Vff. folgern hieraus, daß B in III an das Lösungsm. eine stark brechende Fremdstanz (C) abgibt, die A fehlt. Isolierungsvers. durch Auskochen mit Methanol lieferten in der Tat C (1% Ausbeute: 24,27% C; 4,47% H; 12,69% Asche; 10,76% S; 6,9% N; 2,34% OCH_3), die bei $1^\circ/_{\text{ig}}$. Zusatz zu A die Brechungskurve von B ergab. Die Brechungskurve von B kommt also durch Superposition der Brechung von A u. C zustande. C ist in Aceton u. Methanol bis etwa $0,6\%$ l., in W. unl. Δn der Aceton-Methanollsg. gegen reines Lösungsm. wächst bis $0,012\%$ mit der Konz. (echte Lsg.) u. bleibt dann konstant (kolloide Lsg.). — Auch bei Variation der Lösungsm.-Komponenten (Einzelheiten s. Original) bestätigte sich der bisherige Befund. Die Herkunft von C aus Nitrocellulose wurde dadurch bewiesen, daß sie bei Einw. des Nitriergegemisches auf A oder dessen Verseifungsprod. erneut entstand u. sich wieder isolieren ließ. — Die Methode eignet sich zur schnellen u. sicheren Stabilitätsprüfung von Nitrocellulosen. Zahlreiche Kurven u. Tabellen im Original. (Angew. Chem. 45. 99—104. 126—29. 6/2. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Abt. HESS.) DZIENGL.

L. Ruzicka und **J. B. Buijs**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.* XVII. Über den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit cyclischer und analoger aliphatischer Ketone mit Hydroxylamin. (XVII. vgl. C. 1932. I. 664.) Im Anschluß an frühere Arbeiten, insbesondere von PETRENKO-KRITSCHENKO (LIEBIGS Ann. 341 [1907]. 150 u. früher), untersuchen Vff. kinet. die Oximibldg. der höhergliedrigen Ringketone. (Die Kinetik der Bisulfitibldg. war nicht zu untersuchen, weil schon Cyclooctanon mit Bisulfit kaum mehr reagiert; die Phenylhydrazonibldg. ist analyt. nicht einwandfrei verfolgbar.) Da die Messungen aus Löslichkeitsgründen in absol. A. ausgeführt werden mußten, wurden auch die zum Vergleich nötigen Messungen von PETRENKO-KRITSCHENKO in A. wiederholt; die Ketone wurden über die Semicarbazone gereinigt, nur Aceton über die Bisulfitverb. u. Diheptylketon durch Umkrystallisieren aus Methanol. Bei der Best. des Hydroxylamins ($2 \text{NH}_2\text{OH} + 2 \text{J}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{HJ}$) wurde die von ÖLANDER (C. 1927. II. 2258) beobachtete Selbstzers. zu Nitrit durch Korrektionsfaktoren berücksichtigt. Der Vergleich der Oximibldg. von Methylhexylketon, Propylbutylketon

u. Cyclooctanon einerseits, von Methyltetradecylketon, Diheptylketon u. Cyclopentadecanon andererseits zeigte zunächst, daß die Cycloketone sich nicht stets gleichartig einordnen. Cyclopentadecanon verhält sich wie das aliph. Methylketon, Cyclooctanon wie ein aliph. Keton mit innen liegendem Carbonyl. Die Berechnung der (bimol.) Reaktionskonstanten (Zahlen im Original) für Aceton (Oximldg. nach einer Stde. 76%), Methyläthylketon (79%), Methylpropylketon (75%), Methylhexylketon (76%), Methyltetradecylketon (70%), Diäthylketon (44%), Äthylpropylketon (44%), Dipropylketon (33%), Propylbutylketon (37%), Diheptylketon (43%), Cyclopentanon (77%), Cyclohexanon (98%), Cycloheptanon (63%), Cyclooctanon (40%), Cyclopentadecanon (70%) zeigt: Die Konstanten nehmen durchweg zunächst zu, was vielleicht auf das Auftreten eines labilen Zwischenprod. zurückzuführen ist. Die erhaltenen Zahlen hängen etwas von Zufälligkeiten in der Zus. der Ansätze ab; jedoch bleibt im allgemeinen die Reaktivitätsreihenfolge der Ketone erhalten. Während die aliph. Methylketone (u. ebenso aliph. Ketone mit zentralem CO) nur wenig voneinander abweichende Rk.-Geschwindigkeit zeigen, zeigt die Reaktivität der cycl. Ketone beim Cyclohexanon ein (schon von PETRENKO-KRITSCHENKO beobachtetes) Maximum, um dann rasch abzunehmen u. bei C₁₅ wieder die Reaktivität der aliph. Methylketone zu erreichen. Allgemeine Schlüsse ziehen Vf. nicht, weil die Reihenfolge der Ketone auch vom verwendeten Reagens abhängt: Während Cyclopentadecanon etwa dieselbe Rk.-Geschwindigkeit gegenüber Hydroxylamin zeigt wie Methyltetradecylketon, reagiert nur letzteres überhaupt mit Na-Bisulfit (RUZICKA u. BRUGGER, C. 1926. II. 184). (Helv. chim. Acta 15. 8—18. 1/2. 1932. Utrecht, Univ.) BERGMANN.

D. H. Peacock, Die Bedeutung von Geschwindigkeitsmessungen für das Problem der Benzolsubstitution. Wie HÜCKEL gezeigt hat, ist die an ortho-Stellungen beobachtete geringere Rk.-Geschwindigkeit nicht bedingt durch ster. Hinderung an einem aktivierten Mol., sondern durch die Seltenheit aktivierter Moll., die ihrerseits auf die Differenz in der Aktivierungsenergie zurückzuführen ist. Bei Vers. über die Geschwindigkeit der Rk. der Toluidine mit Benzylchlorid hat Vf. gleichfalls festgestellt, daß die Aktivierungsenergie der ortho-Verb. beträchtlich größer ist als die des p-Isomeren. Es ist eine Art von Nebenvaleanzwrkg. zwischen Methyl u. NH₂ vorhanden, die letzteres inaktiviert. Es ist dann zu erwarten, daß die hemmende Wrkg. von A in 1 auf B in 2 durch ein solches C in 6 paralyisiert werden kann, das seinerseits mit A eine Nebenvaleanzverknüpfung eingehen kann — was für das vicinale o-Xylidin von MENSCHUTKIN tatsächlich beobachtet worden ist. Ganz ähnlich kann der ortho-Effekt im 1-Nitro-2,6-dichlorbenzol (HOLLEMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 35 [1915].1) durch Verteilung der Nebenvaleanzwrkgg. der NO₂-Gruppe auf beide Chloratome erklärt werden. — Vf. weist darauf hin, daß, wenn die Aktionskonstante wirklich durch $a e^{-b/T}$ ausgedrückt werden kann, eine Änderung in b sich ausschließlich in der sogenannten Aktivierungsenergie bemerkbar macht, deren Änderung nur z. T. auf eine solche in der wahren Aktivierungsenergie zurückzugehen braucht. (Nature 129. 57. 9/1. 1932. Rangoon, Burma, Univ. College.) BERGMANN.

Otto Wyler, Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole. Vf. untersucht, wie weit das rohe m-Dinitrobenzol Isomere enthält, wie sich letztere techn. entfernen lassen u. unter welchen Bedingungen die Nitrierung am wenigsten von den Isomeren liefert. Die quantitative Analyse des Isomerengemischs erfolgt auf Grund der Feststellung von ANDREWS (C. 1926. I. 7), daß die drei Isomeren sich gegenseitig ideal lösen, an Hand des Schmelzkurvenmodells. Man muß nur eines von den Isomeren direkt bestimmen können. Das gelingt für m-Dinitrobenzol, das von methylalkoh. Na-Methylat (der Methylalkohol muß absolut sein), nicht verändert wird, während o- u. p-Dinitrobenzol unter Verbrauch von 1 Mol. Alkali in die entsprechenden Nitroanisole übergehen. K-Methylat reagiert schneller als Na-Methylat, ist jedoch in Herst. u. Handhabung weniger bequem. Da beim Erstarren der Schmelzen nach ANDREWS stets eine vollständige Mischungslücke besteht, braucht nur die Schmelzkurve, nicht die Erstarrungskurve aufgenommen zu werden. — Bzgl. der Mengen, in denen die Isomeren entstehen, wird festgestellt, daß ihr Verhältnis sich nach der Nitriertemp. richtet; jedoch sind die äußersten Schwankungen der Ausbeute an m-Verb. 85—95%. Während das Verhältnis von o- zu p-Verb. bei -17° 51:49 ist, hat es sich bei 129° auf 97:3 verschoben. Für die Trennung der Isomeren ist zwar Krystallisation aus Methanol oder A. möglich, die unter ziemlichen Verlusten reines m-Dinitrobenzol liefert. Besser ist die Einw. von Na₂S₂ in h. Methanol oder A., die bei anschließender Vakuumdest. reine m-Verb. ergibt, u. für Laboratoriumszwecke die Einw. von NaOH, Na-Methylat oder NH₃

in Methanol. Bei diesem letzteren Verf. ist die Anwesenheit von W. zu vermeiden, weil sonst auch m-Dinitrobenzol angegriffen wird. — Es wird darauf hingewiesen, daß die eingetmeten, besonders die äthylalkoh. Dämpfe der Dinitrobenzole (nicht sehr ernste) Vergiftungserscheinungen hervorrufen. (Helv. chim. Acta 15. 23—43. 1/2. 1932. Zürich, Organ. techn.-chem. Lab. der E. T. H.)

BERGMANN.

Gordon A. Alles, *d,l*- β -Phenylisopropylamine. Vf. gibt eine vereinfachte Methode zur Herst. dieser im Hinblick auf ihre physiolog. Wirksamkeit wichtigen Verb. an, welche sich durch die Verwendung von Nitroäthan von der bekannten Synthese der β -Phenyläthylamine, durch Kondensation arom. Aldehyde mit Nitromethan u. Red. der Nitrogruppe, unterscheidet. Der Kondensationsprozeß nach KNOEVENAGEL u. WALTHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43. [1910]. 189) verläuft glatt, so lange in 3,4-Stellung zur Aldehydgruppe H, OCH₃ oder ähnliche Substituenten stehen, Hydroxylgruppen dagegen verhindern die Rk. Die entsprechenden Oxyderiv. erhielten Vf. durch Entmethylieren der Methoxylverb. Die vollständige Red. der NO₂-Gruppe gelang am besten elektrolyt.

Versuche. *d,l*- β -Phenylisopropylamin, HCl, C₉H₁₁NCl. 0,2 Mol. Benzaldehyd, 0,2 Mol. Nitroäthan u. 0,02 Mol. Amylamin werden 14 Tage bei Zimmertemp. im Dunkeln stehen gelassen. Aus w. A. erhält man 0,15 Mol. Phenylnitropropylen, F. 65 bis 66°. — Red.: 0,1 Mol. Substanz, gel. in 100 ccm A., 50 ccm Essigsäure, 50 ccm 12-n. H₂SO₄ werden mittels Hg-Kathode (40 qcm) in poröser Zelle u. wassergekühlter Pb-Anode in 3-n. H₂SO₄ bei 4 Amp. in 20 Stdn. reduziert (Temp. 30—40°). Nach Eindampfen wird stark alkal. gemacht, Base mit Bzl. aufgenommen, mit verd. HCl neutralisiert, wss. Lsg. eingengt. Krystalle, F. 144—145°. Ausbeute 0,02 Mol. — *d,l*- β -4-Methoxyphenylisopropylamin, HCl, C₁₀H₁₀ONCl. Analog, aus Anisaldehyd, F. 208 bis 209°. — *d,l*- β -4-Oxyphenylisopropylamin, HCl, C₉H₉ONCl. Aus vorigem durch 6-std. Erhitzen mit konz. HCl im Autoklaven (6,8 at). Nach Einengen Krystalle aus A. u. Ä., II. in W. u. A., MILLON-u. FOLIN-Rk. positiv, keine Eisenchloridrk., F. 171 bis 172°. — *d,l*- β -3,4-Dimethoxyphenylisopropylamin, HCl, C₁₁H₁₃O₂NCl. Wie oben, aus 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, F. 70—71°. — *d,l*- β -3,4-Dioxyphenylisopropylamin, HCl, C₉H₉O₂NCl. Durch 20 Min. Kochen des Dimethoxyderiv. mit HJ (D. 1,7) im CO₂-Strom, Äbdest., Behandeln des Rückstandes mit einer wss. Aufschwemmung von frischem AgCl, Filtrieren, Einengen; schwer krystallisierendes, grauweißes Prod., II. in W. u. A., grüne Eisenchlorid-, blaue FOLIN-Rk. in alkal. Lsg., F. 192°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 271—274. Jan. 1932. Los Angeles, Lab. GEORGE PINESS.) GANZLIN.

M. S. Kharasch und **A. L. Flenner**, *Die Zersetzung unsymmetrischer quecksilberorganischer Verbindungen, eine Methode zur Bestimmung des relativen Elektronegativitätsgrades organischer Radikale*. II. Mitt. (I. Mitt. vgl. C. 1927. I. 1153. — Vgl. noch C. 1925. II. 1673.) Vf. untersuchen die Frage, wie die relative Elektronegativität eines aliph. Radikals durch Verlängerung der Kette u. die eines arom. Radikals durch Substituenten verändert wird, mit der früher angegebenen Rk.: R₁HgR + HCl → R₁H + RHgCl, die R₁ als das elektroneγαtivere Radikal erscheinen läßt. Daß die unsymm. Hg-Dialkyle nicht einfach äquimol. Mischungen der beiden symm. sind, zeigt die Beobachtung, daß letztere mit HCl beide Alkylquecksilberchloride gaben, während die unsymm. Verb. stets einsinnig zerfallen, wenn die Reste einigermaßen voneinander verschieden sind. Es wird darauf hingewiesen, daß die gefundene Reihenfolge der Radikale nicht durch Veränderungen der Temp., des Lösungsm., der Konz., durch die Löslichkeiten der möglichen Rk.-Prodd., durch das verwendete spaltende Reagens, durch das die zu vergleichenden Radikale bindende Zentralatom beeinflußt wird. So gibt auch in Ä. Phenyläthylquecksilber ausschließlich Äthylquecksilberchlorid u. Bzl., obwohl Phenylquecksilberchlorid in Ä. ganz unl. ist. Es ist unprakt., als spaltende Reagenzien etwa die Halogene zu benutzen, weil diese zuerst chlorierend, dann spaltend wirken können. So ergeben die Vers. von BULLARD (C. 1930. I. 205), wenn sie mit Halogenwasserstoff wiederholt werden, Resultate, die mit denen der Verf. ident. sind; Unterschiede bei der Spaltung mit Halogenwasserstoff u. mit Halogen sind vor allem bei den schwach elektronegativen Radikalen zu erwarten. Die Quecksilberverb. eignen sich für die Vers. nicht nur deshalb, weil das Zentralatom ein Metall ist, das austretende Radikal also leicht die Bindungselektronen an sich reißen kann, sondern auch weil es zweiwertig ist, so daß die statist. Überlegungen wie bei den Zinnverb. von BULLARD wegfallen können. Es wird folgende Reihe der relativen Elektronegativitäten angegeben: Cyan, p-Anisyl, o-Anisyl, α -Naphthyl — zu diesen Resten gehört auch Mesityl u. α -Thienyl —, o-Tolyl, p-Tolyl, m-Tolyl, Phenyl, p-Chlorphenyl,

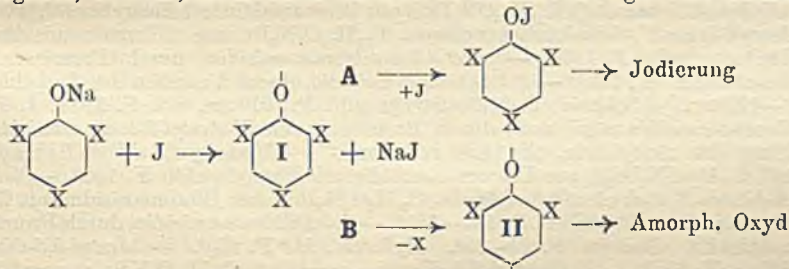
o-Chlorphenyl, m-Chlorphenyl, Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Heptyl — zu diesen letzten beiden gehört Isopropyl u. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ —, Benzyl, β -Phenäthyl. Diese Reihe kann für das Verständnis der freien Radikale verwendet werden: Je elektronegativer ein Rest, um so mehr befördert er die Dissoziation eines hexasubstituierten Äthans. Chlor verringert die Elektronegativität des Phenyls, Methyl u. Methoxy erhöht sie. Der Zwangszustand, den Anhäufung elektronegativer Reste hervorruft, kann entweder durch Radikaldissoziation oder durch andersartigen Zerfall (z. B. von Dichlortetraphenyläthan in Chlor u. Tetraphenyläthylen) ausgeglichen werden. Wie sich die Halogene in die Reihe der Radikale einordnen, läßt sich noch nicht übersehen, das Chlor ist vielleicht schon deshalb schwer zu klassifizieren, weil die Verknüpfung mit einem Elektron der *M*-Schale erfolgt, nicht wie beim Kohlenstoff — für den die obige Reihe gilt — mit einem solchen der *L*-Schale. Ebenso ist es noch fraglich, ob die Reihe der Radikale, deren Verknüpfungsatom ein anderes als *C* ist, mit obiger ident. ist. — Bei den aliph. Radikalen verläuft die Rk. nicht einsinnig: n-Butyl-n-propylquecksilber gibt 74,2 \pm 1% Butyl- u. 25,8 \pm 1% Propylquecksilberchlorid. n-Heptyläthylquecksilber gibt ausschließlich Heptylquecksilberchlorid, n-Heptyl-n-butylquecksilber zu 70%. Auch n-Propyl ist elektronegativer als Isopropyl. Mit wachsender Kettenlänge sinkt die Elektronegativität, ebenso mit der Verzweigung. Äthyl ist elektronegativer als Benzyl: Benzyläthylquecksilber gibt 94% Benzylquecksilberchlorid; noch schwächer elektronegativer ist β -Phenäthyl, da Benzyl- β -phenäthylquecksilber 90% β -Phenäthylquecksilberchlorid liefert. — Unabhängig von allen Annahmen über den Substitutionsmechanismus am Bzl. besteht eine Beziehung zwischen Elektronegativität u. Substitutionsleichtigkeit. So wird Anisol leichter substituiert als Bzl., ebenso Naphthalin u. Thiophen. Wenn die Elektronegativitäten gleich, aber an verschiedenen Stellen substituierter Phenyle die Reihe (o u. p) > m bilden, ist der betreffende Substituent o,p-dirigierend, ist die Reihe m > (o u. p), meta-dirigierend. Z. B. wird Chlorbenzol weniger leicht substituiert als Bzl., aber vorwiegend in o- u. p-Stellung, Toluol wieder leichter als Bzl. u. Chlorbenzol, Folgerungen, die sämtlich mit der Erfahrung übereinstimmen. Vff. vermuten, daß alle Radikale, die durch direkte Substitution in den Benzolring eintreten (Cl, Br, NO_2), die Elektronegativität des Phenyls herabsetzen. Zwei positivierende oder zwei negativierende Reste wirken auf Phenyl stärker als einer; die Resultante zweier verschiedener Reste ist kompliziert vorauszusagen. Aus o-Chlortoluol entsteht bei der Nitrierung in der Tat ein Gemisch der vier möglichen Isomeren (WIBAUT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 32 [1913]. 244).

Versuche. Es wird eine volumetr. Methode zur Hg-Best. angegeben u. die Spaltung der unsymm. Hg-Verbb. mit HCl u. mit HgCl_2 ($\text{R}'\text{HgR}'' + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{R}'\text{HgCl} + \text{R}''\text{HgCl}$) beschrieben. Die Darst. der unsymm. Hg-Verbb. erfolgte nach dem Schema: $\text{R}_1\text{HgCl} + \text{R}'\text{MgBr} \rightarrow \text{R}_1\text{HgR}'' + \text{MgBrCl}$. — *Phenyl- β -phenyläthylquecksilber*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Hg}$. Aus Phenylquecksilberchlorid u. β -Phenyläthyl-MgBr. F. 120 bis 170° (Zers.). — *β -Phenyläthylquecksilberchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClHg}$. Aus dem vorigen mit HCl oder (neben $\text{C}_8\text{H}_5\text{HgCl}$) Sublimat. F. 163°. — *Benzyl- β -phenyläthylquecksilber*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Hg}$. Aus Benzylquecksilberchlorid analog oder aus Benzyl-MgCl u. β -Phenyläthylquecksilberchlorid. Flüssigkeit. — *Thienylphenylquecksilber*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SHg}$. Aus Phenyl-MgBr u. Thienylquecksilberchlorid. F. 80—120° (Zers.). — *Heptyläthylquecksilber*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Hg}$. Aus Äthyl-MgBr u. Heptylquecksilberchlorid oder aus Heptyl-MgBr u. Äthylquecksilberchlorid. Fl. — *Heptylbutylquecksilberchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ClHg}$. Aus dem vorigen mit HCl. F. 120°. — *Heptylbutylquecksilber*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Hg}$. Aus Butyl-MgCl. Fl. — *Isobutylbutylquecksilber*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Hg}$. Aus Butyl-MgCl. Fl. — *n-Butylquecksilberchlorid*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClHg}$. Aus dem vorigen mit HCl fast ausschließlich. F. 122°. — *Äthylquecksilbercyanid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHg}$. Aus Äthylquecksilberchlorid u. AgCN in s. Bzl. Aus A. Flocken, F. 188° (Zers.). — *o-Anisylquecksilbercyanid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONHg}$. Darst. analog. F. 175° (Zers.). — *o-Anisylquecksilberchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{OHgCl}$. Aus dem vorigen mit HCl. F. 179°. — *Isopropylpropylquecksilber*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Hg}$. Aus Propyl-MgCl u. Isopropylquecksilberchlorid. Fl. — *Phenyl-p-chlorphenylquecksilber*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClHg}$. Aus p-Chlorphenylmagnesiumhalogenid u. Phenyl-HgCl oder umgekehrt. F. 190—210° (Zers.). — *Phenyl-o-chlorphenylquecksilber*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClHg}$. Aus Phenyl-MgBr u. o-Chlorphenylquecksilberchlorid. F. 90° (Zers.). — *Phenyl-m-chlorphenylquecksilber*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClHg}$. Analog dem vorigen. F. 68° (Zers.). — *m-Chlorphenylquecksilberchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Hg}$. Aus dem vorigen mit HCl. F. 203°. — *p-Chlorphenyl-o-chlorphenylquecksilber*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{Hg}$. Aus p-Chlorphenylmagnesiumhalogenid u. o-Chlorphenyl-HgCl. F. 165—200° (Zers.). — *Phenyl-o-tolyl-*

quecksilber, $C_{13}H_{12}Hg$. Aus Phenyl-MgBr u. o-Tolylquecksilberchlorid. F. 65° (Zers.). — o-Tolyl-p-tolylquecksilber, $C_{14}H_{14}Hg$. Aus o-Tolyl-MgBr u. p-Tolylquecksilberchlorid oder umgekehrt. F. $195-205^{\circ}$ (Zers.) bzw. $200-210^{\circ}$ (Zers.). — o-Tolyl-p-chlorphenylquecksilber, $C_{13}H_{11}ClHg$. Aus p-Chlorphenyl-MgBr u. o-Tolylquecksilberchlorid. F. 210 bis 230° (Zers.). — Phenyl-p-tolylquecksilber, $C_{13}H_{12}Hg$. Aus Phenyl-MgBr u. p-Tolylquecksilberchlorid. F. $120-155^{\circ}$ (Zers.). — Phenyl-m-tolyl-quecksilber, $C_{13}H_{12}Hg$. Aus Phenyl-MgBr analog. F. $65-70^{\circ}$ (Zers.). — m-Tolyl-p-tolylquecksilber, $C_{14}H_{14}Hg$. Aus p-Tolyl-MgBr u. m-Tolylquecksilberchlorid. F. $180-205^{\circ}$ (Zers.). — m-Chlorphenyl-o-chlorphenylquecksilber, $C_{12}H_8Cl_2Hg$. Aus o-Chlorphenyl-MgBr u. m-Chlorphenylquecksilberchlorid. F. $95-100^{\circ}$ (Zers.). — m-Tolyl-p-chlorphenylquecksilber, $C_{13}H_{11}ClHg$. Aus p-Chlorphenyl-MgBr u. m-Tolylquecksilberchlorid. F. $165-220^{\circ}$ (Zers.). — o-Tolyl-o-anisylquecksilber, $C_{14}H_{14}OHg$. Aus o-Anisyl-MgBr u. o-Tolylquecksilberchlorid. Fl. — o-Tolylquecksilberchlorid, C_7H_7HgCl . Aus dem vorigen mit HCl. F. 143° . — Methyl-m-chlorphenylquecksilber, C_7H_7ClHg . Aus Methylquecksilberchlorid u. m-Chlorphenyl-MgBr. Fl. — o-Anisyl-m-anisylquecksilber, $C_{14}H_{14}O_2Hg$. Aus o-Anisyl-MgBr u. m-Anisylquecksilberchlorid. F. 102° (Zers.). — α -Naphthyl-p-anisylquecksilber, $C_{17}H_{14}OHg$. Aus p-Anisyl-MgBr u. Naphthylquecksilberchlorid (F. 188°). F. 130 bis 150° (Zers.). — α -Naphthyl-o-anisylquecksilber, $C_{17}H_{14}OHg$. Darst. analog. F. 200 bis 220° (Zers.). (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 674—92. Febr. 1932. Chicago, Illinois, Univ. of Maryland.)

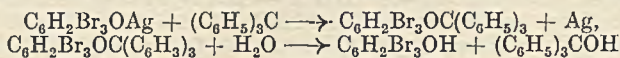
BERGMANN.

W. H. Hunter und R. B. Whitney, *Eine katalytische Zersetzung einiger Phenolsilbersalze*. VI. Zwischenstufen. (V. vgl. C. 1921. I. 733.) Ein weiterer Beweis für die Existenz der Radikale I u. II wird durch die Unters. der Elektrolyse der Ag-Salze von trihalogenierten Phenolen in Pyridin erbracht. Die bei den verschiedenen Zers. beobachtete blaue Färbung entstand schnell an der Anode, u. das amorphe Polyphenylenoxyd wurde isoliert. — In quantitativen Unters. wurde festgestellt, daß nicht mehr als $\frac{1}{100}$ Äquivalent von Hydrochinon oder Triphenylmethyl zum Entfärben der Lsg. nötig ist, obwohl die blaue Färbung nach dem Verschwinden wieder kommt. Die blaue Lsg. wird auch durch nicht- oder monohalogenierte Phenole u. arom. Amine, ausgenommen Phloroglucin, entfärbt, nicht durch Alkohole u. Säuren. In Ggw. von Substanzen,



welche die blaue Zwischenfärbung verhindern, wird kein amorphes Oxyd gebildet, u. es erfolgt Jodierung dieser oder des Lösungsm. — Na-Trichlorphenolat gibt in Anilin + 2 Äquivalent J NaJ, p-Jodanilin kein Polyphenylenoxyd u. 90% des angewandten Trichlorphenols zurück; Na-Tribromphenolat gibt ähnliche Resultate, desgleichen beim Zufügen von J zu Lsgg. oder Suspensionen von Na-Trihalogenphenolat in geschm. Phenol, u. in phenol- oder dimethylanilininhaltigem Ä. — Na- oder K-Trihalogenphenolate geben in Aceton oder in Acetophenon, das 1 Äquivalent Phenol oder Dimethylanilin enthält, mit 2 Äquivalent J NaJ, die Hälfte des trihalogenierten Phenols u. den Acetonyläther des trihalogenierten Phenols, aber kein amorphes Oxyd; bei Anwendung von Mesitol statt Phenol wird auch der Acetonyläther erhalten, aber kein Jodphenol. — Es reagieren nicht mehr als 2 Äquivalente J. — Die Bldg. des amorphen Oxyds wird noch bei Verminderung bis auf $\frac{1}{4}$ Äquivalent der Hemmungssubstanz, Phenol oder Dimethylanilin, verhindert. — Es handelt sich nicht um eine direkte Jodierung des Phenols, Amins oder Acetons; ohne die halogenierten Phenolsalze findet sie nicht statt. — In dem analogen Fall der Katalyse der Zers. durch Br verursacht eine kleine Menge Br die schnelle Bldg. des amorphen Oxyds (B), da das Tribromphenolhypobromit mäßig beständig ist u. langsam Halogen verliert. — Der Rk.-Mechanismus wird dargestellt durch das untenstehende Schema. — Phenol u. Dimethylanilin verhindern die Halogenabgabe in I, bis sich das Hypojodit gebildet hat, das dann das Aceton jodiert (A).

Versuche. Zu einer verd. Lsg. von *K-Tribromesorcinmonomethyläther* in Aceton wird wenig J gegeben u. Lsgg. verschiedener Substanzen in Aceton zu der resultierenden blaugrünen Lsg. zugefügt. Die Farbe verschwindet durch eine Reihe von verschiedenen Phenolen u. Aminen u. wird durch Tribromanilin, Harnstoff, Säuren usw. (vgl. Zusammenstellung im Original) nicht verändert. — Die therm. Zers. des *Ag-Salzes von Tribromphenol* in Ggw. von *Trimethylphenyl* in Bzl. verläuft anscheinend nach den Gleichungen:

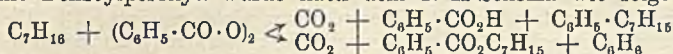


unter Bldg. von *Triphenyltribromphenyläther* bzw. *Triphenylcarbinol*. — Bei der Red. des *Ag-Salzes von Tribromphenol* in Bzl. + Phenol entsteht keine Blaufärbung, das Bzl. wird orange gefärbt u. ein grauer Körper gebildet. — *Acetonyläther von Tribromresorcinmonomethyläther*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_3$, F. 83°. — *Acetonyläther von Trichlorphenol*, F. 75°. — *Acetonyläther von Tribromphenol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_3$, F. 111,5°. — *Acetonyläther von Trijodphenol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J}_3$, F. 131,5°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1167—73. März 1932. Minneapolis, Univ.) BUSCH.

F. Madesani, *Über einige Bromderivate des o-Anisidins*. Wenn ein Phenol halogeniert wird, dirigiert die OH-Gruppe nach o oder p. Dieselbe Wrkg. übt eine Aminogruppe aus. Wenn beide Gruppen vorhanden sind, so überwiegt der Einfluß der Aminogruppe über den der OH- oder O-Alkylgruppe. Wenn aber NH_2 in $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ umgewandelt ist, so herrscht der dirigierende Einfluß der OH- oder O-Alkylgruppe vor. *Acetyl-4-brom-o-anisidin*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$, durch Bromieren von o-Acetanisidid, Nadeln, F. 159—160°. — *4-Brom-o-anisidin*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{ONBr}$, durch Verseifen des Acetylderiv., F. 98°. *Hydrochlorid*, F. 217°. Zers. *Benzoyl-4-brom-o-anisidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$, aus Brom-o-anisidin, F. 108°. — *2-Methoxy-5-bromdiphenylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{BrS}$, aus Brom-anisidin u. Phenylsenföf. F. 170°. — *2-Methoxy-5-brom-2',4'-dinitrodiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, aus Bromanisidin mit Chlordinitrobenzol. Rote Blätter, F. 166—168°. — *3-Brom-o-anisidin*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{ONBr}$, durch Bromieren von o-Anisidin, F. 65°. *Hydrochlorid*, F. 225°. — *Acetyl-3-brom-o-anisidin*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$, aus 3-Brom-o-anisidin, F. 165°. — *Benzoyl-3-brom-o-anisidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$, aus 3-Brom-o-anisidin, F. 90°. — *2-Methoxy-6-bromdiphenylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{BrS}$, aus Bromanisidin mit Phenylsenföf. F. 145°. — *2-Methoxy-6-brom-2',4'-dinitrodiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, aus 3-Brom-o-anisidin mit Chlordinitrobenzol. F. 180°. — *Acetyl-3,4-dibrom-o-anisidin*, durch Bromieren von Acetyl-o-anisidin. F. 146°. — *3,4-Dibrom-o-anisidin*, durch Verseifen des Acetylderiv.; F. 102—103°. *Hydrochlorid*, F. 210° (BURES gibt F. 191° an, vgl. C. 1929. I. 1098). *3,4-Dibrom-o-anisidin* wird auch durch Bromieren von *N-Acetyl-3-brom-o-anisidin* u. Verseifung des Acetylderiv. (F. 145°) erhalten. — *2-Methoxy-5,6-dibromdiphenylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2\text{S}$, aus Dibrom-o-anisidin mit Phenylsenföf. F. 156°. — *2-Methoxy-5,6-dibrom-2',4'-dinitrodiphenylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$, aus Dibromanisidin mit Chlordinitrobenzol. Rote Blättchen, F. 154—155°. — *3,5-Dibrom-o-anisidin*, durch Bromieren von o-Anisidin. Nadeln, F. 20—25°. *Hydrochlorid*, F. 200°. — *Acetyl-3,5-dibrom-o-anisidin*, F. 185°. — *Benzoyl-3,5-dibrom-o-anisidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_2$; rosafarbige Krystalle, F. 158°. — *o-Nitrophenol* liefert bei der Bromierung *4,6-Dibrom-2-nitrophenol*. Das Ag-Salz wird mit Methyljodid methyliert zu *4,6-Dibrom-o-nitroanisol*, gelbliche Nadeln, F. 126°. Liefert bei der Red. mit Na_2S *4,6-Dibrom-o-anisidin*. Öl. Oxalat, F. 148—150°. — *Acetyl-4,6-dibrom-o-anisidin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}_2$, F. 137°. — *Benzoyl-4,6-dibrom-o-anisidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_2$, F. 118°. — *2-Methoxy-3,5-dibromdiphenylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2\text{S}$, aus 4,6-Dibrom-o-anisidin mit Phenylsenföf. F. 155°. (Gazz. chim. Ital. 62. 51—62. Jan. 1932. Rom, Univ.) FIEDLER.

J. Böeseken und A. J. Wildschut, *Einwirkung des Benzoylperoxyds auf Triäthylmethan*. Aus der Unters. von BÖESEKEN u. GASTER (C. 1930. I. 1765) schien hervorzugehen, daß KW-stoffe mit einem tertiären H-Atom die Rk. von GELISSEN-HERMANS leichter erleiden als die n. KW-stoffe. Vff. haben diese Frage an einem reinen tertiären KW-stoff, dem *Triäthylmethan*, geprüft, aber unerwarteterweise gefunden, daß derselbe mit dem Peroxyd nicht leichter reagiert als das KW-stoffgemisch des PAe., u. daß nicht die CH-Gruppe, sondern wahrscheinlich eine der endständigen CH_3 -Gruppen angegriffen wird. — Darst. des KW-stoffs: *Triäthylcarbinol*. 2 Moll. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (langsam bei ca. 20° bereitet) bei 30—35° in 1 Mol. Propionsäureäthylester eingetragen, einige Zeit auf W.-Bad erwärmt, mit wss. NH_4Cl -Lsg. zers. Kp. 138—142°, D_{20}^{25} 0,8407, n_D^{25} = 1,4266, $n_D^{1,4}$ = 1,4354, M_D = 35,40 (ber. 36,05). — *Diäthylmethyläthylen* oder *3-Äthylpenten-(2)*. 300 g des vorigen mit 1 ccm konz. H_2SO_4

$\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, nach Zusatz von noch 4 ccm H_2SO_4 langsam dest. Bei 75—78° ging ein Gemisch von Hepten u. W. über (ca. 200 ccm). Jetzt wieder 300 g Carbinol zugeben usw., Destillat schließlich mit Na-Draht gekocht. Kp_{764} 96°, $D_{21,35}$ 0,7191, $n_D^{20} = 1,4139$, $n_D^{4,6} = 1,4217$, $M_D = 33,88$ (ber. 34,06). — *Triäthylmethan* oder *3-Äthylpentan*. Durch Hydrieren des vorigen mit Ni (aus Ni-Formiat im H-Strom bei 220—240° hergestellt) unter Druck in einem Rührautoklaven (60 Drehungen pro Min.) bei 150° u. 90 at Anfangsdruck; Prod. über Na dest. Kp_{773} 96°, $D_{22,25}$ 0,6964, $n_D^{18,7} = 1,3940$, $n_D^{3,6} = 1,4014$, $M_D = 34,20$ (ber. 34,52). — Die Umsetzung dieses Heptans mit Benzoylperoxyd würde nach dem R·H-Schema wie folgt verlaufen:



1 Mol. Peroxyd wurde mit 8 Moll. Heptan in der üblichen Weise bis zur beendeten CO_2 -Entw. erhitzt. Die Zers. begann genau bei 82—83° u. wurde bei 101—102° zu Ende geführt. Z. B. wurden aus 31 g Peroxyd 5,25 g (ber. 5,5 g) CO_2 u. 6,65 g direkt gebildete Benzoesäure erhalten. Nach Abdest. des überschüssigen Heptans u. des gebildeten Bzls. blieben 20 g eines gelben viscosen Sirups, welcher unter 10 mm 2,5 g von 105—120° u. 3,1 g von 135—150° lieferte. Der aus sekundären Prodd. bestehende Rest war nicht destillierbar. Die 1. Fraktion enthielt wohl das *Heptylbenzol*, die 2. Fraktion das *Heptylbenzoat*. Letztere wurde mit alkoh. KOH verseift. Der so gebildete Alkohol war nicht tertiär, sondern anscheinend primär, denn er lieferte, mit Benzophenon dem Sonnenlicht ausgesetzt, ein Prod. mit aldehyd. Eigg.: $R \cdot CH_2 \cdot OH + 2 C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 = [C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5]_2 + R \cdot CHO$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 168—73. 15/1. 1932. Delft, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

J. B. Conant und G. W. Wheland, *Die Untersuchung extrem schwacher Säuren*. Da die Alkohole, Enole, Amine u. phenylierten KW-stoffe salzartige Na- u. K-Derivv. geben, also in Ä. nach dem Schema $RH + R'K \rightarrow RK + R'H$ reagieren können, sind sie im Sinne der BRÖNSTEDSchen Theorie schwache Säuren, deren Stärke Vff. zu bestimmen suchen. Eine Reihe solcher Säuren nach steigender Stärke kann auf Grund von Austauschrrk. des formulierten Typs aufgestellt werden, wenn der Dissoziationsgrad aller Salze näherungsweise derselbe ist; dann muß man nämlich nur bestimmen, ob obige Rk. von rechts nach links oder umgekehrt für ein gegebenes Paar von Verb. verläuft. Z. B. kann man aus der Tatsache, daß Lithiumäthyl mit Toluol Benzylolithium, dieses mit Diphenylmethan Diphenylmethylolithium gibt, schließen, daß die Reihenfolge der Säurestärken Diphenylmethan > Toluol > Äthan ist (vgl. auch WOOSTER u. MITCHELL, C. 1930. I. 2553; ZIEGLER u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 1408; C. 1929. II. 2185). Aus den Vers. von ZIEGLER u. WOLLSCHITT (C. 1930. I. 3044) folgt übrigens die Zulässigkeit der gemachten Voraussetzung, die natürlich nicht ganz streng gilt, ebenso wie eigentlich noch die Unterschiede beim Übergang von Ä. in z. B. Pyridin oder fl. Ammoniak berücksichtigt werden mußten. — Vff. arbeiten ausschließlich in wasserfreiem Äther u. haben die folgenden Paare untersucht — die Analyse erfolgte entweder durch Verfolgung der Farbe oder durch Behandlung mit CO_2 u. Isolierung der gebildeten Säure bzw. Säuren —: Phenylmethylmethan reagiert nicht mit Diphenylallylkalium (II), mit Diphenylmethylkalium (III), mit Diphenylnaphthylmethylnatrium (IV), Triphenylmethylnatrium (V), Diphenylbiphenylmethylnatrium (VI), Xanthylnatrium (VII), Phenylfluorenylnatrium (IX) u. Acetophenonnatrium (XII), da die entsprechenden Wasserstoffverb. sich mit Phenylisopropylkalium (I) umsetzen. 1,1-Diphenylpropylen reagiert mit I in einigen Stdn., mit III, IV u. V nicht (mit III nicht, weil die umgekehrte Rk. eintritt; von IV u. V K-Verb.). Diphenylmethan reagiert mit I momentan, mit II in einigen Tagen, mit IV, V u. VI nicht. Triphenylmethan reagiert mit I u. IV momentan, mit VI nicht; mit IX u. XII sowie mit Fluorennatrium (VIII), Indennatrium (X) u. Phenylacetylen-Na (XI) ist wieder keine Rk. möglich. Diphenylnaphthylmethan reagiert mit I momentan, mit II u. III in einigen Tagen, mit V u. VI nicht; mit VII, VIII, IX, XI u. XII ist Rk. nicht zu erwarten. Diphenylbiphenylmethan setzt sich mit I momentan um, mit IV u. V in einem Monat (mit der K-Verb. IV in einigen Stdn.), VII bis VIII können nicht reagieren. Xanthen reagiert mit I in einigen Stdn., mit IV u. VI in einigen Tagen, während mit VIII Rk. nicht eintreten kann. Fluoren reagiert momentan mit IV, V, VI u. VII (K-Verb.), nicht mit IX u. X, Phenylfluoren momentan mit I, IV (K-Verb.), V, VI, VIII, X u. XI, Inden momentan mit V, VI, VIII, IX, XI, XII, Phenylacetylen u. Acetophenon ebenso mit IV, V, VI, IX, X bzw. I, III, V, VI, X. — Die Rk. mit CO_2 setzt für ihre Auswertung voraus, daß sie

schneller verläuft als die Austauschrk., was bei Vorliegen eines Gleichgewichts in letzterer sicher zutrifft. Die einzig anomale Rk. war die zwischen Triphenylmethan u. α -Naphthyldiphenylmethylkalium oder -natrium, bei der über ein schmutziges Braun eine hellgelbe Lsg. manchmal in Minuten, manchmal erst in Monaten gebildet wurde, wenn die Na-Verb. verwendet wurde, während mit der K-Verb. stets momentane Entfärbung eintrat, ohne daß Triphenylmethylalkali auch nur intermediär sichtbar wird. Die angegebene Reihe der H-Verbb. ist zugleich die steigender Acidität (nur Triphenylmethan u. Diphenyl- α -naphthylmethan sind zu vertauschen). Andere Verbb. lassen sich sinngemäß einordnen, so Anilin zwischen Fluoren u. Xanthen, weil es Xanthylkalium entfärbt, aber mit Fluorenkalium nicht reagiert. Die Dissoziationskonstanten der untersuchten Verbb. bzw. die Säurestärken (pK) lassen sich größenordnungsmäßig aus der auf die Konz. im Gleichgewicht bezüglichen Gleichung abschätzen: $(pK)_1 - (pK)_2 = \log \left(\frac{[R_1^-]/[R_1H]}{[R_2^-]/[R_2H]} \right)$. Mit der Annahme gleichweiter Dissoziation aller Metallverbb. in Ä. kann man für $[R_1^-]$ u. $[R_2^-]$ $[R_1Me]$ u. $[R_2Me]$ einsetzen. Man kann annehmen, daß ohne Überschuß der H-Verb. die Rk. dann zu 90% verläuft, wenn die beiden in Frage kommenden pK um 2 Einheiten verschieden sind, bei einem fünffachen Überschuß um 0,4 Einheiten. Die Säurestärken der ersten acht Glieder der Reihe unterscheiden sich um mindestens 0,4—2 Einheiten. Setzt man für Acetophenon 20 an (es ist schwächer als A. mit 7×10^{-20}), so haben Inden, Phenylacetylen u. Phenylfluoren, die etwa gleich sauer sind, $pK = 22$. Für die nächsten drei Glieder (Fluoren, Xanthen, Diphenylbiphenylmethan) steigt das pK um je 2, von da an um je 0,4 bis auf 30,5—31 für Phenylmethylmethan. Da Äthan noch viel schwächer sauer ist als Diphenylmethan, hat es schätzungsweise $pK = 34$. — Es besteht kein wirklicher Zusammenhang zwischen den Umsetzungsgeschwindigkeiten u. der Säurestärke, da das Phenylisopropylkalium mit den nächsten 4 Verbb. der Reihe sehr schnell reagiert; bemerkenswert ist auch der in einem Fall beobachtete Unterschied zwischen Na- u. K-Verb. — Für die Rk. zwischen Triphenylmethylnatrium u. Diphenylbiphenylmethan u. zwischen Diphenylbiphenylmethylnatrium u. Xanthen wurde colorimetr. die Geschwindigkeit (der bimolekularen Rk.) bei 25° (0,0029), 78° (0,080), 100° (0,21), 110° (0,41) bzw. bei 0° (0,29), 25° (2,2), 42° (8,6) gemessen u. daraus die Aktivierungswärme zu 13 300 \pm 540 bzw. 13 800 \pm 800 cal berechnet. — Es wird die Arbeitsmethode eingehend beschrieben, auch für den Fall unl. Metallverbb., wo die Abschätzung der minimalen pK -Werte natürlich sehr ungenau wird (Derivv. des Diphenylmethans u. 1,1-Diphenylpropylen). In einigen Fällen wurde Triphenylmethylnatrium auf ein Gemisch der zu vergleichenden Wasserstoffverbb. einwirken gelassen u. nach der sehr schnell verlaufenden Rk. mit CO₂ behandelt u. die Säure bzw. das Säuregemisch untersucht. — *Diphenyl- α -naphthylelessigsäure*, C₂₄H₁₈O₂. F. 240°. *Methylester*, C₂₆H₂₀O₂, aus Methanol F. 189—191°. — *Diphenylbiphenylelessigsäure*, C₂₆H₂₀O₂. F. 220 bis 222°. *Methylester*, C₂₇H₂₂O₂, F. 170°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1212—21. März 1932. Cambridge, Massachusetts, Converse Memorial Labor. of Harvard Univ.)

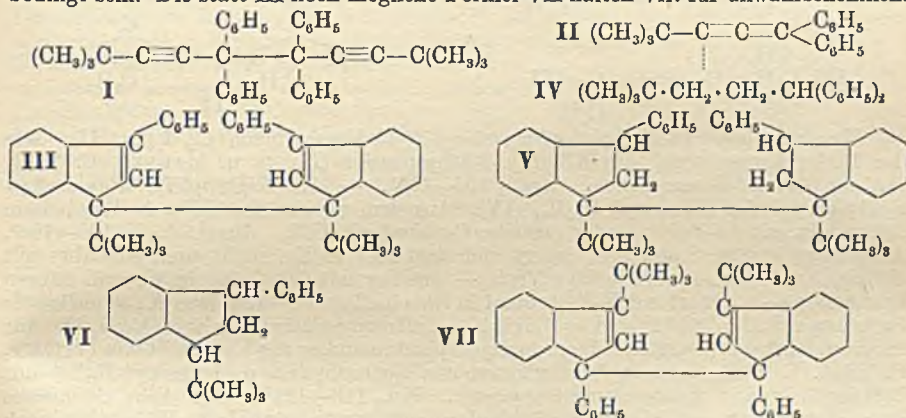
BERGMANN.

D. Althausen und C. S. Marvel, *Die Umlagerung einiger Poly-ine. Die Struktur des Umlagerungsproduktes von Tetraphenyl-di-(tert. butyläthynyl)äthan*. Das von STAMPFLI u. MARVEL (C. 1932. I. 224) hergestellte Tetraphenyl-di-(tert. butyläthynyl)-äthan (I) lagert sich leicht in einen isomeren KW-stoff um (C₃₈H₃₈), der auch von SALZBERG u. MARVEL (C. 1928. II. 2648) aus Diphenyl-(tert. butyläthynyl)brommethan u. Silber erhalten worden war. In Analogie zu der Umlagerung von Acetylen-carbinolen ($R-C \equiv C-C(R)_2$ in Ketone $R \cdot CO \cdot CH \equiv C(R)_2$, die über die Allene $R \cdot C(OH) \equiv C-C(R)_2$

OH

führen dürfte (MEYER u. SCHUSTER, C. 1922. I. 1142), nehmen Vff. an, daß das aus I entstehende Radikal sich zum Allenradikal II umlagert, das sich nicht nur dimerisiert, sondern in bekannter Weise weiter zu einem zweifachen Indenderiv. III umlagert. An der fraglichen Verb. wurden folgende Tatsachen festgestellt: Ozonisation ergibt Trimethyl-essigsäure, Phthalsäure u. Oxalsäure neben Schmierer, K-Bichromat in Eg. o-Benzoylbenzoesäure, während alkal. oder acetonisches Permanganat ohne Wrkg. ist u. auch Brom in CCl₄ sowie katalyt. erregter Wasserstoff unter n. Bedingungen nicht addiert wird, Red. mit H₂ von 200 at bei 175° u. in Ggw. eines Cu-Chromoxydkatalysators führt zu drei Verbb. C₁₅H₂₄, C₃₈H₄₂ u. C₁₉H₂₂, welch letztere auch mit Na u. Amylalkohol entsteht, ferner wurde beobachtet Bildung einer roten alkaliorgan. Verb. (ohne Spaltung) mit 40%ig. Na-Amalgam u. endlich Isomerisierung zu einem stabileren Isomeren mit HCl oder H₂SO₄ in Eg.

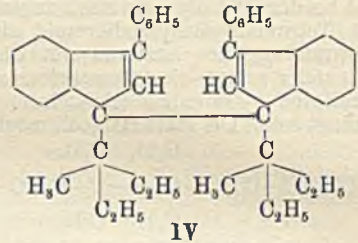
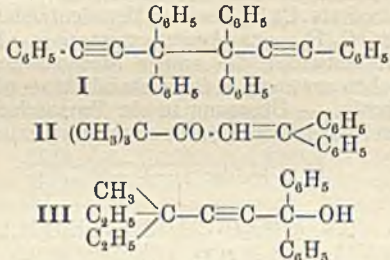
Nach Ansicht der Vff. wird Formel III allen diesen Tatsachen gerecht. Auch das 1,2,3-Triphenyl-1-äthylinden von KOHLER (Journ. Amer. chem. Soc. 40 [1908]. 217) ist z. B. gegen Permanganat in Aceton beständig, die Phenylindene geben erst bei erhöhter Temp. Bromaddition, u. Nichteintreten der Hydrierung haben bei ähnlichen Verb. SCHLENK u. BERGMANN (C. 1928. II. 1084) beobachtet. Die drei KW-stoffe, die bei der Druckhydrierung erhalten wurden, haben die Struktur IV, V u. VI. IV entsteht auch aus Diphenyl-(tert. butyläthynyl)carbinol mit H_2 u. Palladiumoxyd-Palladiumschwarz, also unter Aufspaltung des Indenrings; V bildet sich aus III durch einfache Hydrierung, VI unter gleichzeitiger Spaltung der an sich nicht sehr festen Bindung zwischen den beiden Indenmoll. Einw. von Alkalimetall sollte allerdings auch Verb. III spalten; in Wirklichkeit werden zwei Atome Alkali addiert, das entstehende Prod. gibt bei der Hydrolyse ein stark ungesätt. Dihydroderiv. $C_{25}H_{40}$, bei der Metallentziehung mit Tetramethyläthylendibromid ein Isomeres $C_{38}H_{38}$ des Ausgangsmaterials. Die Umwandlung des letzteren mit Säuren kann entweder die zweier Stereoisomere ineinander sein — sie unterscheiden sich, wie schon erwähnt, in ihrer Stabilität — oder durch den — räumlich sehr schwer verständlichen — Übergang in ein Truxanderiv. bedingt sein. Die statt III noch mögliche Formel VII halten Vff. für unwahrscheinlich.



Versuche. Das Ausgangsmaterial (III) wurde aus Eg. oder Lg.-A. umkristallisiert. F. 150—151°. Die Ozonisierung erfolgte in CCl_4 ; die Bldg. von Schmierien ist durch den Angriff des Ozons an den Benzoldoppelbindungen bedingt. — 1,1-Diphenyl-4,4-dimethylpentan, $C_{19}H_{21}$ (IV). Aus III durch Druckhydrierung in Methylcyclohexan als bis 200° unter 1 mm destillierbares Prod. Kp_1 122—127°. Entsteht auch aus dem I entsprechenden Carbinol bei energ. Hydrierung. Oxydation liefert Benzophenon. — 1-Phenyl-3-tert. butylhydrinden, $C_{10}H_{22}$ (VI). Neben dem vorigen; durch Fraktionierung des Rückstands aus Aceton — oder aus III mit Na u. Amylalkohol. Aus Aceton F. 181 bis 182°. Ist gegen Permanganat gesättigt. — 3,3'-Diphenyl-1,1'-di-tert. butyl-1,1'-dihydro-diindenyl, $C_{26}H_{32}$ (V). Aus den Mutterlagen des vorigen. Aus Methanol F. 132—133°. Addiert kein Brom in CCl_4 . — KW-stoff $C_{38}H_{38}$. Durch aufeinanderfolgende Behandlung von III mit 40%ig. Na-Amalgam, dann Tetramethyläthylendibromid. Aus PAe. F. 179,3—180,3°. Mit CO_2 konnte aus der Na-Verb. keine Carbon säure erhalten werden. — KW-stoff $C_{38}H_{42}$. Aus dem KW-stoff $C_{38}H_{40}$, den Na-Addition an III u. anschließende Hydrolyse liefert, mit Na u. Amylalkohol. Aus Ä. F. 181—182°. — KW-stoff $C_{38}H_{38}$. Aus III mit HCl oder H_2SO_4 in Eg. F. 173—174°. Ist gegen K-Bichromat in Eg. u. gegen Na u. Amylalkohol beständig. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1174—84. März 1932. Urbana, Illinois, Univ.) BERGMANN.

R. S. Sweet und C. S. Marvel, Die Reduktion von Acetylen-carbinolen mit Titan-trichlorid. Da die aus Diphenylphenäthynylcarbinol mit $TiCl_3$ entstehende Verb., die auch aus dem entsprechenden Chlorid mit Eisen erhalten wird (MOUREU, DUFRAISSE u. HOUGHTON, C. 1927. I. 1822), sich nicht zu einem Indenderiv. umlagert, sondern beständig ist, halten Vff. sie nicht wie WIELAND u. KLOSS (C. 1929. II. 299) für das symm. Tetraphenyl-di-(phenyläthynyl)athän (I). Es wird gezeigt, daß $TiCl_3$ typ. Acetylen-carbinole nicht in hexasubstituierte Äthene verwandelt; Diphenyl-(tert. butyläthynyl)carbinol gibt mit $TiCl_3$ neben Benzhydrilidenpinakolin (II) einen KW-stoff

$C_{38}H_{38}$, der in der vorst. referierten Arbeit behandelt ist (dort als III bezeichnet). Diphenyl-(3-methyl-3-äthylpentinyl-1)-carbinol (III) gibt analog einen KW-stoff $C_{12}H_{10}$, der auch aus dem III entsprechenden Bromid mit Silber erhalten wurde u. IV sein dürfte. Tri-(tert. butyläthynyl)-carbinol gibt mit $TiCl_3$ eine Verb. $C_{28}H_{50}Cl_2$, deren Behandlung mit $NaNH_2$ zwar einen KW-stoff der gewünschten Formel $C_{38}H_{54}$ lieferte; dieser ist aber nicht das gesuchte Äthan, sondern dessen therm. Umlagerungsprod. (vgl. SALZBERG u. MARVEL, C. 1928. II. 534). Es wird von Brom, wss. Permanganat u. katalyt. erregtem Wasserstoff langsam angegriffen u. gibt mit 40%ig. Na-Amalgam farbige, noch ungeklärte Prodd. Der Mechanismus der Umlagerung ist noch dunkel, sie verläuft nicht über die α, β -ungesätt. Ketone, da letztere von $TiCl_3$ nicht verändert werden.



Versuche. (3-Methyl-3-äthylpentinyl-1)-diphenylcarbinol, $C_{21}H_{24}O$ (III). Aus der Brommagnesiumverb. des 3-Methyl-3-äthylpentins (DAVIS u. MARVEL, C. 1931. II. 2983) mit Benzophenon. Kp._{0.5} 154—156°. — 3,3'-Diphenyl-1,1'-di-(α -methyl- α -äthylpropyl)-1,1'-diindeny, $C_{42}H_{40}$ (IV). Aus dem vorigen mit PBr_3 in Pae., dann Behandeln mit Ag-Pulver; oder aus dem Carbinol mit $TiCl_3$. Aus Ä.-A., F. 105—106°. Absorbiert keinen Sauerstoff, lagert sich mit HCl in Eg. nicht um, gibt aber mit 40%ig. Na-Amalgam eine farbige Verb. — aus der mit CO_2 keine in W. unl. Säuren entstanden — u. liefert mit K-Bichromat in Eg. eine bei 135—136° (aus A.) schmelzende Substanz mit C = 86,94%, H = 6,51%. — Triisopropyläthynylcarbinol, $C_{16}H_{22}O$. Aus Isopropylacetylen (Darst. aus Isopropylmethylketon analog der Vorschrift von IVITZKY, C. 1924. I. 2580; Isopropylmethylketon aus Acetanhydrid u. Isopropyl-MgBr) mit C_2H_5MgBr , dann Kohlensäurediäthylester. Kp.₂ 118—121°. Gab kein definiertes Bromid u. Äthan. — Tricyclohexyläthynylcarbinol konnte in analoger Weise (vgl. noch DARZENS u. ROST, Compt. rend. Acad. Sciences 149 [1909]. 681) nicht rein erhalten werden. — Verb. $C_{38}H_{50}Cl_2$. Aus Tri-(tert. butyläthynyl)-carbinol mit $TiCl_3$. Krystalle, F. 175—176°. — KW-stoff, $C_{38}H_{54}$. Aus dem vorigen mit Na-Amid in sd. Xylol. Aus Ä.-A., F. 171—172°. Na-Amalgam gibt zuerst eine rote, dann eine braune, mit CO_2 nicht verschwindende Färbung. Das wahre Hexa-(tert.-butyläthynyl)äthan nahm in A. mit Pt-Oxyd-Platinschwarz bei 80° keinen Wasserstoff auf, sondern wurde nur in obiges Isomeres umgewandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1184—90. März 1932. Urbana, Illinois, Univ.)

BERGMANN.

Montague Alexander Phillips, Die Darstellung von Dibromfluorescein. ORNDORFF u. HEMMER (C. 1927. II. 423) haben zuerst reines Dibromfluorescein beschrieben. Obwohl l. e. Hydrochloride von Fluoresceinderivv. beschrieben werden, findet sich kein Hinweis auf die Bldg. von Hydrobromiden bei der Bromierung. Vf. hat nun gefunden, daß bei der Bromierung von Fluorescein Gemische von Dibromfluoresceinhydrobromid (I) u. Fluorescein entstehen, aus denen der gebundene HBr durch Behandlung mit h. W. oder k. Alkalilauge entfernt werden kann. Bei der Bromierung in Eg. entsteht kein reines I; mit 2 Mol Br in 80%ig. Essigsäure erhält man I in 85—88%ig. Ausbeute. Eosin scheint dabei nicht zu entstehen. Dibromfluorescein, aus I mit h. W. Rote Tafeln aus verd. A., F. 285°, l. in Alkali rot. $C_{20}H_{10}O_5Br_2 + HBr$. — Dibromfluoresceindiacetat, farblose oder schwach gelbliche Tafeln aus Acetanhydrid oder Nitrobenzol, F. 211°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 724—25. Febr. London S. W. 18, Lab. von MAY & BAKER.)

OSTERTAG.

Otto Neunhoeffer, Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans. Es werden die bei der Synthese u. Nitrierung des Phenylcyclohexans auftretenden Rkk. untersucht, da ihr Verlauf mit den vorhandenen Angaben (vgl. KURSANOW, LIEBIGS Ann. 318 [1901]. 321 u. MAYES u. TURNER (C. 1929. I. 2765) nicht übereinstimmt. — 160 g Cyclohexylchlorid geben mit 1500 ccm Benzol + $AlCl_3$ 190 g Phenyl-

cyclohexan, Kp.₁₃ 107°, Kp._{0,5} 76° u. 7,5 g *p*-Dicyclohexylbenzol, aus A., F. 102°. — Die Konst. des Dicyclohexylbenzols wurde durch Überführung in *Terephthalsäure* mittels stark verd. HNO₃ ermittelt. — Das Mengenverhältnis, in dem Mono- u. Dicyclohexylbenzol entstehen, ist von den angewendeten Mengen Cyclohexylchlorid u. Bzl. abhängig; FeCl₃ an Stelle von AlCl₃ ändert nicht das Ergebnis. — Das durch Dest. über Na gereinigte Phenylcyclohexan wurde auf Reinheit geprüft, indem es in *Nitrocyclohexylbenzol* übergeführt, die *p*-Verb. zum *p*-Aminocyclohexylbenzol reduziert u. dieses durch Diazotieren u. Red. wieder in den KW-stoff zurückverwandelt wurde. Dieses Vergleichspräparat zeigt, in Beziehung auf D.²⁶₄ 0,9375 u. Refraktion, $n_{20}^{26} \text{H}_0 = 1,5249$, M. gef. 52,33, ber. 51,81, keine sicher feststellbaren Abweichungen vom Ausgangsmaterial, hatte aber F. 6° anstatt 3° des Ausgangsmaterials. — Danach war es wahrscheinlich, daß isomere KW-stoffe die Verunreinigung darstellen würden. — Zur Aufklärung der Konst. der mitentstandenen Beimengungen wurde diese durch fraktioniertes Ausfrieren u. Dest. angereichert, dieses KW-stoffgemisch mit Ozon behandelt, wobei aus dem Phenylcyclohexan neben *Glyoxal Cyclohexylglyoxal* entsteht. Dieses gibt mit 20%_{ig} H₂O₂-Lsg. *Hexahydrobenzoesäure* (Amid, F. 183°). — Der mit dem KW-stoffgemisch angestellte Vers. ergab ein Gemisch von Säureamiden (nach Überführung der Säuren über die Chloride in die Amide), aus dem sich vom *Phenylcyclopentylmethan* herleitendes *Cyclopentylacetamid*, F. 149°, u. noch ein Amid vom F. 121° isoliert werden konnte, das vermutlich mit dem sich vom *o*-Methylphenylcyclopentan herleitenden *o*-Methylcyclopentylcarbonsäureamid ident. ist. — Ein Vergleichspräparat zum Cyclopentylacetamid wurde folgendermaßen hergestellt: Cyclopentan + Malonester + Essigsäureanhydrid geben im Rohr bei 120° *Cyclopentylidenmalonester*, Kp.₁₅ 151—154°. Gibt in Ä. mit Pt-Oxyd u. H₂ *Cyclopentylmalonester*, Kp.₁₅ 142°, dieser nach Verseifung *Cyclopentylmalonsäure*, F. 163°; gibt bei 180° *Cyclopentyllessigsäure*, diese mit SOCl₂ *Cyclopentylacetylchlorid*, Kp.₁₅ 68°, daraus das *Cyclopentylacetamid* C₇H₁₃ON; Primen, aus Ä. u. PAe., Nadeln, aus Bzl., F. 149°. — Bei der Nitrierung des Phenylcyclohexans nach KURSANOW (l. c.) durch Eintragen von HNO₃ in den gekühlten KW-stoff ergeben sich leicht Nebenrkk. (Nitrierung des Cyclohexanrings) u. explosionsartige Zers.; Zugabe von Harnstoffnitrat zur HNO₃ verhindert die Zers. — Der Cyclohexanring wird von der HNO₃ nicht angegriffen, wenn man das Phenylcyclohexan in überschüssige HNO₃ einträgt. Die Nitrierung führt bei keiner der angegebenen Methoden zu einem einheitlichen Mononitroderiv. Die Trennung der Rk.-Prodd. wird auch durch Bldg. von Molekülverb. zwischen den einzelnen Bestandteilen u. Polymorphie erschwert. Von den Molekülverb. wurde eine untersucht: Sie besteht aus 4 Moll. 2,4-Dinitrocyclohexylbenzol + 1 Mol. *p*-Nitrocyclohexylbenzol, F. 54°; gibt bei Red. zu den Aminen u. deren Trennung nach Überführung in die Acetylverb. *p*-Cyclohexylacetylaminobenzol + 1-Cyclohexyl-2,4-acetylaminobenzol. — Das *p*-Nitrocyclohexylbenzol ist trimorph; die F.F. der 3 Modifikationen differieren um ca. 3°; die energiereichste entsteht beim Krystallisieren kleiner Mengen aus A. + wenig HCl; harte, glasklare Tafeln mit deutlicher Zonenbldg., F. 54°; das Ansäuern dient zur Herabsetzung der hauptsächlich bei der *o*-Verb. erheblichen Lichtempfindlichkeit; zweite Modifikation: Nadeln, F. 56°; die 3., energieärmste, bildet weiche Tafeln, beim Krystallisieren größerer Mengen, F. 57°. Durch Animpfen gehen die beiden ersten in diese über. Aus der Schmelze oder Lsg. kann durch Animpfen jede der 3 Modifikationen erhalten werden. — Bei der Nitrierung durch Zugeben von 16 g Phenylcyclohexan zu 50 g Eg. + 11 g Essigsäureanhydrid + 6,5 g rauchende HNO₃ entstehen *p*-Nitrocyclohexylbenzol C₁₂H₁₅O₂N, Kp._{0,5} 142°, F. 57°, u. *o*-Nitrocyclohexylbenzol C₁₂H₁₅O₂N, Kp._{0,5} 113°; gelbliche Prismen, aus A., F. 45° im Verhältnis 78:22. Daneben erfolgte Bldg. von Molekülverb.; in den nicht krystallisierten Teilen ist die sicher mitgebildete *m*-Verb. enthalten, weiter 1-Nitro-1-phenylcyclohexan, etwas *Dinitrocyclohexylbenzol* u. die gesamten Nitrierungsprodd. der Isomeren, die dem Phenylcyclohexan von der Darst. beigemischt sind. Aus dem Verhältnis 78:22 der Bldg. von *p*- u. *o*-Verb. geht ein sehr starker ster. Einfluß des Cyclohexanringes hervor. — *o*-Aminocyclohexylbenzol C₁₂H₁₇N, aus der *o*-Nitroverb. mit Sn u. HCl oder durch elektrolyt. Red.; Kp._{0,5} 106°, F. + 13°; färbt sich am Licht rötlich. — *Hydrochlorid*, Nadeln, aus A., F. 172°. — *Acetylverb.* C₁₄H₁₉ON, aus Cyclohexan, F. 101°. — *Benzoylverb.* C₁₉H₂₁ON, aus Bzl. + Cyclohexan, F. 154°. — Das Amin läßt sich diazotieren; das Diazoniumsalz ist im Gegensatz zu der entsprechenden *p*-Verb. unbeständig; koppelt mit β -Naphthol, wobei ein ziegelroter Farbstoff entsteht; gibt beim Verkohlen *o*-Cyclohexylphenol; Nadeln, aus PAe., F. 56°. — Auch das *p*-Nitrocyclohexylbenzol

wird am besten elektrolyt. reduziert. — *p*-Aminocyclohexylbenzol wird über die Diazoniumverb. in *p*-Cyclohexylphenol übergeführt. — *p*-Cyclohexyljodbenzol, aus *p*-Cyclohexylphenyldiazoniumchlorid + KJ; Kp._{0,5} 117°, aus CH₃OH, F. + 4°. — *p*-Cyclohexylbenzonnitril C₁₃H₁₅N, aus *p*-Cyclohexylanilinhydrochlorid beim Diazotieren + Kupfercyanürzinkalkium; Kp._{0,5} 123°, F. 41°; Nadeln aus verd. CH₃OH; entsteht auch aus dem Amid der *p*-Cyclohexylbenzoesäure + P₂O₅ oder aus *p*-Cyclohexylbenzolsulfosäure Cu + KCN. — *p*-Cyclohexylbenzoesäure, aus dem Nitril + konz. HCl im Rohr bei 180°; aus Hexahydrotholul, F. 196°. — *Methylester*, Kp.₁ 120°; aus CH₃OH, F. 43°. — *p*-Cyclohexylbenzoylchlorid, Kp._{0,5} 120°, F. 36°; Bldg. aus der Säure + SOCl₂. — *p*-Cyclohexylbenzamid, aus dem Chlorid + NH₃; aus A., F. 218°. — *1*-Cyclohexyl-2,4-dinitrobenzol gibt mit Sn + HCl *1*-Cyclohexyl-2,4-diaminobenzol; gibt eine Tetrazoniumverb., die auch in saurer Lsg. mit sich selbst kuppelt; der dabei erhaltene Farbstoff ist kupferbraun mit Goldton; färbt Baumwolle sehr echt. — Die Färbung geschieht, indem man die in stark salzsaurer Lsg. hergestellte Tetrazoniumverb. zu einem N-Acetathaltigen Bad gibt, in dem das Färbegut ist. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 95–109. Febr. 1932. Greifswald, Univ.)

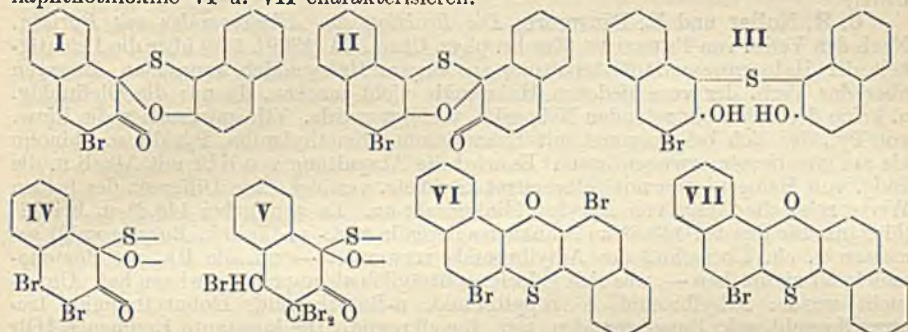
BUSCH.

C. R. Saunders und Cliff S. Hamilton, *Isomere Nitro- und Aminonaphthalinarsinsäuren*. Vff. geben ein Verf. zur Darst. der isomeren Nitronaphthylamine an. 4- u. 2-Nitro- α -naphthylamin, deren Acetylderiv. nebeneinander bei der Nitrierung des acetylierten α -Naphthylamins entstehen, werden dadurch getrennt, daß ersteres beim Einleiten von HCl in die methylalkohol. Lsg. des Gemisches als Chlorhydrat ausfällt, letzteres nicht. (Die Verf. von LELLMANN u. REMY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19 [1886], 797, u. von SIRCAR, Journ. chem. Soc., London 109 [1916], 772, sind unzureichend). Aus acetyliertem β -Naphthylamin entsteht die 1-, 8- u. 6-Nitroverb. Kochen mit A. u. konz. HCl u. Eingießen in W. gibt als Nd. (in der sauren Fl.) die 1-Verb.; von den beiden anderen ist nur die 8-Nitroverb. in A. l. (vgl. FRIEDLÄNDER u. LITNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915], 329). — *4-Nitro-1-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₈O₃NAs. Aus diazotiertem 4-Nitro- α -naphthylamin mit Na-Metaarsenit. F. oberhalb 250°. — *4-Acetylamino-1-naphthalinarsinsäure*, C₁₂H₁₂O₄NAs. Red. des vorigen mit frischem Ferrohydroxyd (vgl. JOHNSON u. ADAMS, C. 1923. III. 622); Acetylierung, F. 271° (Zers.). — *4-Carbäthoxyamino-1-naphthalinarsinsäure*, C₁₃H₁₁O₅NAs. Darst. analog; F. 250°. — Ebenso: *4- β -Oxyäthyl-1-naphthalinarsinsäure*, F. 250°. — *2-Amino-1-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₁₀O₃NAs. Darst. analog. Sinterung ab 174°; Zers. 216°. — *1-Nitro-2-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₈NO₃As. Aus A. gelbe Tafeln, F. 192° (Zers.). Das Mono-Na-Salz ist unl. — *1-Amino-2-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₁₀O₃NAs. Aus A., F. 177°. *Acetylverb.*, C₁₂H₁₂O₄NAs, F. 240–245° (Zers.). *Carbäthoxyverb.*, C₁₃H₁₁O₅NAs, F. 191° (Zers.). — *8-Nitro-2-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₈O₃NAs. F. oberhalb 265°. — *8-Amino-2-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₁₀O₃NAs. Darst. analog; wurde nicht rein erhalten. — *4-Benzolazo-1-naphthalinarsinsäure*, C₁₀H₁₃O₃N₂As. Aus diazotiertem 4-Benzolazo-1-naphthylamin mit Na-Metaarsenit. Aus A. gelbrote Prismen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 636–41. Febr. 1932. Lincoln, Nebraska, Univ. of Nebraska u. Northwestern Univ.)

BERGMANN.

John A. C. McClelland und Samuel Smiles, *Isomere 3-Bromderivate des Dehydro-2-naphthol-1-sulfids*. (Vgl. STEVENSON u. SMILES, C. 1931. II. 246.) Bei Verss. zur Synthese des Dehydro-2-naphthol-1-sulfids u. seiner Substitutionsprodd. trat die Frage auf, ob unsymm. substituierte Deriv. in Form zweier verschiedener Isomere (z. B. I u. II) auftreten oder ob man infolge der Möglichkeit tautomerer Umlagerungen keine Individuen isolieren kann. Die l. c. unternommenen Verss. über die Oxydation von 6-Brom-2-naphthol-(1)-sulfid waren infolge der Eigg. des Rk.-Prod. nicht beweiskräftig genug. Vff. beschreiben nun die beiden Isomere I u. II (F. 155 u. 172°); I entsteht bei der Bromierung von Dehydronaphtholsulfid, II (neben anderen Prodd.) bei der Oxydation von III. I gibt bei der Red. zum Isosulfid u. Alkalibehandlung III; die Konst. I entspricht dem üblichen Verh. von β -Naphthochinonderiv. bei der Halogenierung; sie ergibt sich weiter aus der durch das benachbarte Br herabgesetzten Rk.-Fähigkeit des Chinonsauerstoffs; I reagiert nicht mit Phenylhydrazin, während II glatt ein Hydrazon liefert. Bei weiterer Bromierung von I entsteht IV, das mit Anilin unter Austausch von Br gegen NH·C₆H₅ reagiert; hieraus ergibt sich die 4-Stellung des zweiten Br (vgl. FRIES u. SCHIMMELSCHMIDT, C. 1931. I. 934). IV entsteht auch bei der Abspaltung von HBr aus dem Tribromderiv., das NOLAN u. SMILES (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 1422) aus Dehydro-2-naphthol-1-sulfid u. überschüssigem Br in Eg. erhielten. Das Tribromderiv. ist demnach entgegen

früheren Ansichten als V zu formulieren. — Die Isolierung der Isomeren I u. II zeigt eine ungewöhnliche Beständigkeit des Ringsystems im Dehydronaphtholsulfid an; es ist bisher auch nicht gelungen, die Isomeren ineinander überzuführen. — Die verringerte Rk.-Fähigkeit von I macht sich (wie beim 3,3'-Dibromderiv.) gegenüber Säurehalogeniden nicht bemerkbar; man kann die Verbh. durch Überführung in die Dinaphthothioxine VI u. VII charakterisieren.



Versuche. 3,3'-Dibrom-2-naphthol-1-sulfid $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$, aus 3-Brom-2-naphthol u. S_2Cl_2 in Chlf. Nadeln aus Eg., F. 192°. Daraus mit $K_3Fe(CN)_6$ in verd. NaOH 3,3'-Dibromdehydro-2-naphthol-1-sulfid $C_{20}H_{10}O_2Br_2S$, rote Nadeln aus Eg., F. 205°; Kristalle mit $\frac{1}{2}C_6H_6$ aus Bzl. Gibt kein Phenylhydrazon; liefert mit Acetyljodid in k. Acetanhydrid 6,13-Dibrom- $\alpha,\beta,\beta',\alpha'$ -dinaphthothioxin $C_{20}H_{10}OBr_2S$ (gelbe Nadeln aus Cyclohexanon, F. 248°), mit sd. Acetylchlorid α -Chlor-6,13-dibrom- $\alpha,\beta,\beta',\alpha'$ -dinaphthothioxin $C_{20}H_9OClBr_2S$ (Nadeln aus Cyclohexanon, F. 264°). — 3-Brom-2-naphthol-1-sulfid $C_{20}H_{11}O_2BrS$ (III), aus 3-Brom-2-naphthol u. 2-Naphthol-1-brommercaptan in CCl_4 ; Nadeln aus Eg., F. 192°. Daraus durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in Alkali 3'-Bromdehydro-2-naphthol-(1)-sulfid $C_{20}H_{11}O_2BrS$ (II), orange Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 172—173°. Phenylhydrazon $C_{26}H_{17}ON_2BrS$, orange Nadeln, F. 196°. — 3-Bromdehydro-2-naphthol-1-sulfid $C_{20}H_{11}O_2BrS$ (I), aus Dehydro-2-naphthol-1-sulfid u. Br in Chlf. Rote Prismen aus Bzl., F. 155°. Gibt mit Acetyljodid 13-Brom- $\alpha,\beta,\beta',\alpha'$ -dinaphthothioxin $C_{20}H_{11}OBrS$ (VII), gelbe Nadeln, F. 210°. — Bei der Red. von I mit Zn-Staub in Alkali entsteht ein Isosulfid, das bei Einw. von Alkali III liefert. — 3,4-Dibromdehydro-2-naphthol-1-sulfid $C_{20}H_{10}O_2Br_2S$ (IV), aus I u. Br in Chlf. oder aus Dehydronaphtholsulfid u. überschüssigem Brom. Dunkelrote Nadeln aus Acetanhydrid, F. 204°; gibt mit dem 3,3'-Dibromderiv. (F. 205°) F.-Depression. Ident. mit der Verb. von NOLAN u. SMILES, der dort angegebene höhere F. konnte nicht erreicht werden. Liefert mit Anilin in h. Eg. 3-Brom-4-anilino-2-naphthol-1-sulfid $C_{20}H_{16}O_2NBrS$, gelbes Pulver, F. 240—241°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 637—41. Febr. London, Kings Coll.) OSTERTAG.

A. Corbellini und L. Marconi, Untersuchungen über das β,β -Dinaphthocarbazol. β,β -Dinaphthocarbazol (I), durch Red. von β,β -Azonaphthalin (vgl. C. 1929. II. 2046). Das Imidwasserstoffatom läßt sich schwer durch Alkalimetalle ersetzen. K-Verb., braunes, schwammiges Prod. — Benzyl-deriv., $C_{22}H_{17}ON$, hellgelbe Nadeln, aus Chlorbenzol, F. 269 bis 272°. N-Nitroso- β,β -dinaphthocarbazol, $C_{20}H_{12}ON_2$, durch Einw. von $NaNO_2$ auf Dinaphthocarbazol in Eg.; orangefarbige Kristalle, F. 142—145°, Zers. Liefert bei der Red. mit Zn-Pulver β,β -Dinaphthocarbazol. Aus der in Eg. gel. Nitroverb. scheidet sich beim Sieden unter NO-Entw. ein Nitro- β,β -dinaphthocarbazol (wahrscheinlich 2-Nitro-), $C_{20}H_{12}O_2N_2$, rotbraune Nadeln, F. 267—268°, ab; außerdem hat sich bei der

Rk. β,β -Dinaphthocarbazol gebildet, identifiziert durch sein Pikrat, F. 221—222°. Dieselbe Zers. des Dinaphthocarbazols findet auch in Essigsäure statt. 2-Nitrodinaphthocarbazol entsteht auch beim Nitrieren von Dinaphthocarbazol mit konz. HNO_3 (D. 1,4). 2-Amino- β,β -dinaphthocarbazol, durch Red. der Nitroverb. mit $SnCl_2$. Die schwer zu reinigende Aminverb. liefert ein Acetyl-deriv., $C_{22}H_{16}ON_2$, graue Nadeln, F. 311°, korr. — 2,11-Dibrom- β,β -dinaphthocarbazol, $C_{20}H_{11}NBr_2$, durch Erwärmen von β,β -Dinaphthocarbazol mit Brom auf dem W.-Bade. Nadeln, F. 197°. Liefert bei der Oxydation

mit Chromsäure in Eg. *Phthalsäureanhydrid*. — *2,11-Dinitro-β,β-dinaphthocarbazol*, $C_{20}H_{11}O_4N_3$, durch Nitrieren von Dinaphthocarbazol mit konz. HNO_3 . Rote Nadeln, F. 324°. Liefert bei der Oxydation ebenfalls *Phthalsäureanhydrid*. Bei der Red. mit $SnCl_2$ entsteht *2,11-Diamino-β,β-dinaphthocarbazol*. *Diacetylderiv.*, $C_{24}H_{19}O_5N_3$, hellgelbe Nadeln, F. oberhalb 360°. (Gazz. chim. Ital. 62. 39—50. Jan. 1932. Mailand, Univ.) FIEDLER.

C. R. Noller und R. Dinsmore, *Die Reaktion von Alkylbromiden mit Pyridin*. Nach den Verss. von BRUSSOFF (Ztschr. phys. Chem. 34 [1900]. 129) über die Leichtigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung aus organ. Halogeniden kann man Aussagen über das Verh. der verschiedenen Halogenide nicht machen, da nur die Olefinbildg. u. keine der sicher eintretenden Nebenrkk. verfolgt wurde. Vff. untersuchen die Einw. von Py., das sich bei Vorverss. mit Triamylamin, Dimethylanilin, Pyridin u. Chinolin als am günstigsten erwiesen hatte. Es wird die Abspaltung von HBr mit Alkali u. die Bldg. von Halogenionen mit Silbernitrat titrimetr. verfolgt. Die Differenz der beiden Werte zeigt die Bldg. von Alkylpyridiniumsalz an. Es wurde bei 148,8° u. bei 92° (hier nur für das bei 148,8° zu schnell reagierende tert.- u. für sek. Butylbromid) gemessen u. ein Überschuß des Alkylbromids verwendet — um die Rk. pseudomonomolekular zu machen —, was sich jedoch nachträglich als unprakt. erwiesen hat. Untersucht wurde: Äthylbromid, n-Propylbromid, n-Butylbromid, Isobutylbromid, Isopropylbromid, sek. Butylbromid u. tert. Butylbromid. Die konstante Endmenge HBr war kleiner als die Br', woraus folgt, daß die HBr-Abspaltung unabhängig ist von der Bldg. des Alkylpyridiniumsalzes. Dementsprechend ist auch das Verhältnis Pyridinbromhydrat: Alkylpyridiniumbromid konstant. Da sek. Butylbromid bei 148,8° 89-mal so schnell reagiert wie bei 92°, wurde dasselbe für tert. Butylbromid angenommen. Es ergaben sich folgende Konstanten (k_1 Abspaltung von HBr, k_2 Bldg. von quaternärem Salz): *Äthylbromid* $k_1 = 0,003$ ($k_2 = 0,200$), *n-Propylbromid* 0,003 (0,129), *Isopropylbromid* 0,020 (0,013), *n-Butylbromid* 0,002 (0,094), *Isobutylbromid* 0,003 (0,007), *sek. Butylbromid* 0,027 (0,008), *tert. Butylbromid* 1,75 (—). Es ergibt sich qualitativ, daß Py. am besten für tertiäre, weniger gut für sekundäre, gar nicht für primäre Halogenide als halogenwasserstoffabspaltendes Mittel geeignet ist. Die Reihenfolge der quaternären Salz-bldg. entspricht der von CONANT u. HUSSEY (C. 1925. I. 1713) angegebenen Reaktivitätsreihe. Neu ist, daß Isobutylchlorid trotz seines primären Charakters den sekundären Halogeniden ähnelt; doch stimmt das mit dem Befund von CONANT zusammen, daß die Verzweigung im Fall des Isoamylchlorids die relative Reaktionsfähigkeit auf die Hälfte fallen läßt. Bzgl. der Halogenwasserstoffabspaltung ist die Reihenfolge der Halogenide umgekehrt wie bzgl. der Salz-bldg. mit Py. Diese Reihenfolge tertiär > sekundär > primär tritt auch bei der Hydrolyse der Alkylbromide in neutraler Lsg. (STRAUS, LIEBIGS Ann. 370 [1909]. 366; NICOLET u. STEVENS, C. 1928. I. 1379) u. bei der Dehydratisierung der Alkohole (ADKINS u. LAZIER, C. 1926. II. 858 u. früher) auf. Möglicherweise gilt die Reihenfolge tertiär > sekundär > primär stets, wenn die zweite Komponente kein Ion ist, anderenfalls die umgekehrte (oder bei ersteren Rkk. tritt das Halogen als Ion aus, bei letzteren als Atom); möglicherweise ist aber auch tertiär > sekundär > primär s t e t s die n. Reihenfolge, die nur in manchen Fällen durch Effekte ster. Hinderung verdeckt wird. — Bei den Verss. geht die Rk. stets weiter als bis zu 100% Umsatz (höchstens bis 108%), u. zwar findet nach dem Verschwinden des gesamten eingesetzten Pyridins eine weitere Zunahme der Wasserstoffionen bis zu einem Gleichgewicht statt. Offenbar gibt das überschüssige Alkylbromid selbst HBr ab, der von irgendeinem Reaktionsprod. so gebunden werden muß, daß er zwar beim Destillieren des überschüssigen Alkylbromids nicht verloren geht, daß er aber mit dem ungesätt. KW-stoff im Gleichgewicht stehen kann. Die Umlagerung des quaternären Salzes in kernalkyliertes Pyridinbromhydrat findet unter den Verss.-Bedingungen nicht merklich statt. Da im Fall des Isobutylbromids die Kurve der Pyridinbromhydrat-bldg. die der Bldg. des quaternären Salzes schneidet, wird angenommen, daß das Bromid sich zu tert. Butylbromid umlagert, das schnell u. fast ausschließlich Pyridinbromhydrat liefert (kein quaternäres Salz). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1025—34. März 1932. Kalifornien, Stanford Univ.) BERGMANN.

Guido Machek, *Über das Anhydrid der symmetrischen Pyridintetracarbonsäure und über einige seiner Kondensationsprodukte*. Nach bekanntem Verf. wurden Acetessigester, Formaldehyd u. alkoh. NH_3 zu Dihydrulutidindicarbonsäureester kondensiert, dieser zu Lutidindicarbonsäureester oxydiert u. nach Verseifen die 2,6-Lutidin-3,5-dicarbonsäure durch Permanganat in neutraler Lsg. zur symm. Pyridintetracarbonsäure

oxydiert. Die rohe Säure wurde über das Silbersalz gereinigt, aus welchem durch Zers. mit verd. HCl (10% Überschuß) eine gut kristallisierende reine Säure erhalten wurde, die sich bei steigendem Erhitzen von 80—120° ohne CO₂-Abspaltung restlos entwässern ließ. Analoge Verss., eine Pyrroltetracarbonsäure zu fassen, führten dagegen nur zu Oxalsäure. Die kristallwasserfreie Pyridintetracarbonsäure konnte durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid übergeführt u. nach Einengen der Lsg. durch andauernde Extraktion mit Bzl. von der beim Erhitzen durch Abspalten der α -Carboxylgruppen entstandenen β, β' -Pyridindicarbonsäure getrennt werden. Die unter diesen Verhältnissen geringe Ausbeute von 25% der Theorie ließ sich durch den Vers., mit der tieferstd. wasserfreien Ameisensäure zu anhydrieren, nicht verbessern. Durch Kondensation nach FRIEDEL-CRAFTS gelang es Vf., an das Anhydrid 2 Benzolkerne zu kotten, wodurch in ziemlich guter Ausbeute, ähnlich wie bei dem Pyromellitsäureanhydrid, ein Gemisch isomerer *Dibenzoylpyridindicarbonsäuren* erhalten wurde. Die verschiedensten Verss., diese Dicarbonsäuren zum heterocycl. Dichinon zu kondensieren, schlugen fehl. Dagegen gelang die Chlorierung sowohl mit PCl₅, als auch mit Thionylchlorid; aber auch über die Säurechloride konnte der Ringschluß nicht erzielt werden. In Bzl. bei Ggw. von AlCl₃ setzte zwar eine starke Rk. ein, führte aber in einer neuerlichen FRIEDEL-CRAFTS-Rk. unter Anlagerung von 2 weiteren Bzl.-Kernen zu einem roten Prod., *Tetrabenzoylpyridin*.

Versuche. *Pyridintetracarbonsäureanhydrid*, C₉H₆O₄N. Reinste, über das Ag-Salz erhaltene Tetracarbonsäure wird nach Vortrocknung im Vakuum wasserfrei gemacht. Höchstens 5-g-Portionen werden mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid 10 Min. am Rückfluß bis zum Sieden erhitzt u. nach Abdest. des größten Teils des Essigsäureanhydrids, der Rest im Vakuum abgedampft, bis sich aus der fast schwarzen Lsg. Krusten abscheiden. Das durch Absaugen, Waschen mit Bzl. u. Trocknen im Vakuum bei 80—90° hellbraune Prod. wird 10 Stdn. mit Bzl. extrahiert. Nach Einengen erhält man das Anhydrid, ll. in A., Aceton u. Eg., wl. in h. Bzl., swl. in Ä., aus Essigsäureanhydrid teils würfelige, teils oktaeder. Krystalle, aus wasserfreier Ameisensäure Nadeln u. Stäbchen, sublimiert im Hochvakuum bei 200—210°, Zers. bei 277—278°. (Monatsh. Chem. 59. 175—83. 1932. Innsbruck, Univ.)

GANZLIN.

L. Montin und G. Verona, *Über einige Chinolinderivate. p-Methoxyacetylacetanilid*, aus p-Anisidin mit Acetessigester in Xylol in Ggw. einer Spur Pyridin nach FIERZ-DAVID u. ZIEGLER (vgl. C. 1928. II. 2365). Gelbliche Nadeln, F. 116—117°. Liefert beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ *6-Methoxy-4-methyl-2-oxychinolin*, C₁₁H₁₁O₂N, Krystalle, F. 268°. *Pikrat*, C₁₁H₁₁O₂N, C₆H₅O₇N₃, hellgelb, F. 196—198°. — *o-Methoxyacetylacetanilid*, analog der p-Verb. F. 86—87° (vgl. auch FIERZ-DAVID u. ZIEGLER, l. c.). *p-Acetylacetylacetanilid*, C₁₂H₁₃O₃N, aus p-Aminoacetophenon u. Acetessigester, F. 108 bis 110°. Der Vers. zum Ringschluß blieb erfolglos; durch konz. H₂SO₄ wurde die Verb. hydrolysiert zu *p-Aminoacetophenon*. Mit Acetanhydrid wurde das *Acetylderiv. des p-Aminoacetophenons* erhalten, F. 165—166°. (Gazz. chim. Ital. 62. 14—18. Jan. 1932. Rom, Univ.)

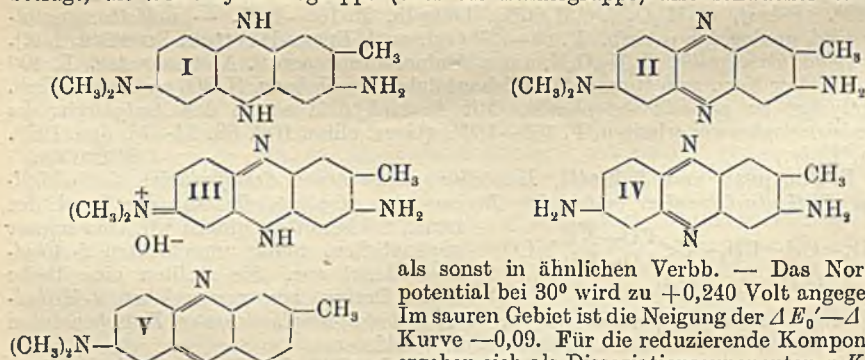
FIEDLER.

E. Fourneau und J. Matti, *Herstellung eines neuen Schlafmittels: 5-(2-Äthylbutyl)-5-äthylbarbitursäure und einiger Derivate des Äthylbutylalkohols*. Zur Herst. des neuen Schlafmittels gingen Vff. von schwer zugänglichen, wenig untersuchten 2-Äthylbutylalkohol aus. Sie stellten eine Reihe seiner Derivv. her, von welchen 2-Methylbutylbromid, Diäthyläthylmalonester u. (2-Äthylbutyl)-äthylmalonester Zwischenstufen bei der Herst. des neuen Barbitursäurederiv. bildeten.

Versuche. *Acetat des 2-Äthylbutylalkohols*, C₉H₁₆O₂. Durch 6-std. Erhitzen von Diäthyläthylalkohol, Essigsäureanhydrid u. Tropfen konz. H₂SO₄ am Rückfluß auf 115°, Kp.₇₆₂ 72°. — *2-Äthylbutylbromid*, C₈H₁₃Br. Durch 3-std. schwaches Sieden von HBr (48% ig.), konz. H₂SO₄ u. 2-Äthylbutylalkohol unter dauerndem Rühren am Rückfluß, Kp.₇₆₂ 143—144°. — *2-Äthylbutylchlorid*, C₈H₁₃Cl. Durch 12-std. Erhitzen von 2-Äthylbutylalkohol, HCl (D. 1,17) u. Na₂SO₄ wasserfrei in einer Druckflasche auf 100°, Kp. 125—127°. — *2-Äthylbutyljodid*, C₈H₁₃J. Umsetzen des Bromides mit NaJ in Acetonlsg. durch 3-std. Erhitzen am Rückfluß, Kp.₇₆₃ 166°. — *Diäthyläthylmalonester*, C₁₂H₂₄O₄. Aus Na-Malonester u. 2-Äthylbutylbromid durch 8-std. Erhitzen auf einem Salzbad, Kp.₁₆ 140°. — (2-Äthylbutyl)-äthylmalonester, C₁₅H₂₈O₄. Durch Malonestersynthese, wie oben, bei gleichzeitigem Zusatz von Bromäthyl, 4 Stdn. Dampfbad, 6 Stdn. Salzbad, Kp.₇₇ 158°. — (2-Äthylbutyl)-äthylmalonylharnstoff,

$C_{12}H_{20}O_3N_2$. Durch Kondensation des Esters mit Harnstoff unter Einw. von Na-Äthylat. Nach 12-std. Erhitzen auf dem W.-Bad wird A. teilweise abdest., dann 6 Stdn. auf dem Ölbad auf 130° erhitzt, mit HCl neutralisiert, der restliche A. im Vakuum abdest., mit wenig W. aufgenommen, mit HCl angesäuert, mit Ä. extrahiert, Auszug getrocknet u. Ä. abgedampft. Rückstand kristallisiert im Exsiccator, Krystalle aus Ä.-P.Ae.-Gemisch. F. 125° . — 2,4-Diäthylcapronsäure, $C_{10}H_{20}O_2$. Durch Verseifen des³ (2-Äthylbutyl)-äthylmalonesters mit K_2CO_3 -Lsg. (7 Stdn. W.-Bad) u. CO_2 -Abspaltung durch Erhitzen der freien Säure bis auf 200 — 210° , Kp.₂₄ 145° . — 2,4-Diäthylcapronsäureäthylester, $C_{12}H_{24}O_2$. Aus vorigem, A. absol. u. etwas konz. H_2SO_4 durch 4-std. Erhitzen im Ölbad, Kp.₂₅ 106 — 107° . — 2,4-Diäthylhexanol, $C_{10}H_{22}O$. Aus vorigem durch Red. mit Na, Kp.₄₃ 123 — 125° . — Acetat des Diäthylhexanols, $C_{12}H_{24}O_2$. Aus Vorstehendem, Essigsäureanhydrid, Tropfen konz. H_2SO_4 , durch 3—4-std. Erhitzen auf 120 — 125° , Kp.₂₅ 116 — 117° . — 3-Äthyl-6-methyl-5-oxiheptan, $C_{10}H_{22}O$. Aus 2-Äthylbutylbromid u. Isobutylaldehyd durch magnesiumorgan. Synthese, Kp.₂₈ 92° , Kp.₃₂ 97° . Acetat, Kp.₂₃₋₂₅ 94 — 96° . — Dimethylaminomethyl-2-äthylbutylmethylcarbinol, $C_{11}H_{25}ON$. 2-Äthylbutylmagnesiumbromid wird mit Chloraceton umgesetzt u. das entstehende Chlormethyl-2-äthylbutylmethylcarbinol mit Dimethylamin (20% ig. Bzn.-Lsg.) durch 8-std. Erhitzen im Bombenrohr auf 120 bis 130° zur Kondensation gebracht, Kp.₂₇ 115 — 116° . Das schwer kristallin. Chlorhydrat vom Benzoylderiv. dieses Aminoalkohols wirkt auf der Zungenspitze anästhesierend. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 14. 513—22. 16/12. 1931. Inst. Pasteur.) GANZLIN.

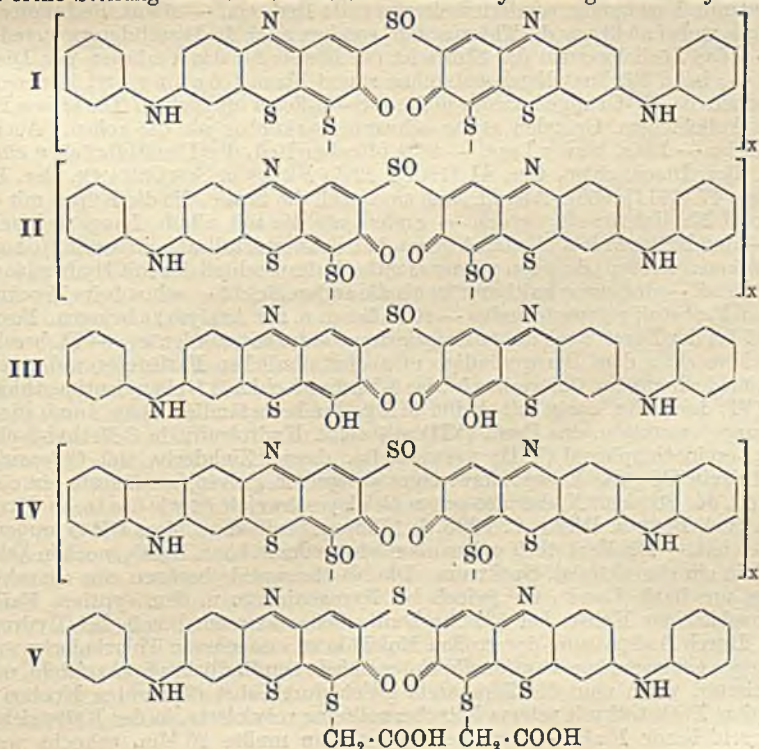
W. Mansfield Clark und Marie E. Perkins, *Untersuchungen über Oxydations-Reduktionsvorgänge*. XVII. Mitt. Neutralrot. (XIV. vgl. C. 1930. I. 2573.) Neutralrot bildet zwar ein reversibles Oxydations-Reduktionssystem, erleidet aber leicht eine sekundäre Umwandlung. Die durch Red. der gepufferten Farbstofflgg. erhaltene farblose Fl. wird an der Luft wieder zum Ausgangsmaterial oxydiert, bleibt aber unter Luftausschluß nur bei $pH = 8,2$ 1 Stde. lang farblos, während sie bei $pH = 2,7$ allmählich eine gelbe Farbe mit grüner Fluorescenz annimmt. Neutralrot kann also nur für rohe Vergleiche als Oxydations-Reduktionsindicator verwendet werden. Zur Red. sind zwei Äquivalente nötig, wie sich aus der 0,0601 betragenden Neigung des $\Delta E_0' - \Delta PH$ -Kurve (E_0' Potentiale der halbreduzierten Lsgg.) im alkal. Gebiet ergibt. Wenn man Leuko-neutralrot Formel I zuschreibt, muß Neutralrot II oder III sein, wobei die orthochinoide Formel II vorzuziehen ist, da die Dissoziation der Neutralrotbase bei $pH = 6,8$ 50% beträgt, die Dimethylaminogruppe (oder die Aminogruppe) also schwächer bas. ist

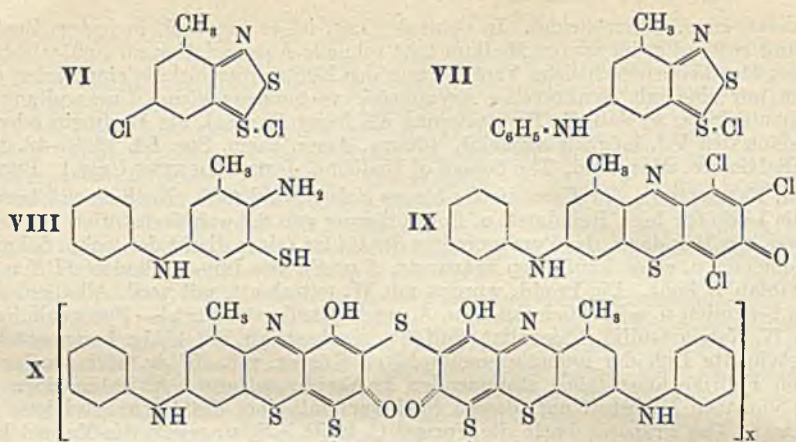


als sonst in ähnlichen Verbb. — Das Normalpotential bei 30° wird zu $+0,240$ Volt angegeben. Im sauren Gebiet ist die Neigung der $\Delta E_0' - \Delta PH$ -Kurve $-0,09$. Für die reduzierende Komponente ergeben sich als Dissoziationsexponenten $pK_{r1} = 6,16$, $pK_{r2} = 5,30$, für die oxydierende Komponente $pK_0 = 6,80$. Für das „einfache Neutralrot“ (IV) werden folgende Werte angegeben: $E_0 = +0,237$, $pK_{r1} = 5,96$, $pK_{r2} = 4,95$, $pK_0 = 6,32$, für Dimethylaminomethylphenazin (V) $E_0 = +0,208$, $\Delta E_0'/\Delta PH = -0,06$ in saurer Lsg. — Als Beispiel für die Verwendbarkeit von Neutralrot wird die Beobachtung von ROTHBERGER angeführt, daß Kulturen von *Bact. coli* Neutralrot unter Auftreten von Fluorescenz reduzieren, Kulturen von *Bact. typhosum* nicht. Dem entspricht die Feststellung von CANNAN, COHEN u. CLARK (C. 1929. II. 3154), daß Platinelektroden nur in Kulturen von *Bact. coli* das Potential einer Wasserstoffelektrode in H_2 -Atmosphäre erreichen u. sogar überschreiten. — Der fluoreszierende Stoff konnte in Krystallen dargestellt werden. Die Zus. ist die des Neutralrots, von dem es sich aber in der Dissoziationskonstante

u. anderen Eigg. unterscheidet. In neutraler Lsg. ist es tagelang, in festem Zustand jahrelang beständig, im sauren Medium tritt schnelle Autoxydation zu Neutralrot ein. Es kann also keine wesentliche Veränderung des Neutralrotmoleküls eingetreten sein, sondern nur eine mit struktureller Asymmetrie verbundene kleine Umwandlung des Leukoneutralrots, so daß die Formulierung als freies Radikal, als Hydrazin oder als Merichinon des Vf. möglich erscheint. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1228—48. März 1932. Baltimore, Maryland, The School of Medicine, JOHN HOPKINS UNIV.) BERGM.

Ed. Bernasconi, *Zur Kenntnis der blauen Schwefelfarbstoffe*. Nach einer Übersicht über die Literatur bzgl. Reindarst. u. Formulierung von Schwefelfarbstoffen beschreibt Vf. Vers. zur Reindarst. des Pyrogenindigo der *Ciba* (eines direkt der techn. Schmelze entnommenen u. eines käuflichen Präparats, *A* u. *B*), des Immedialindon *JBN* u. des Hydronblau *R* konz. Die Prodd. wurden mit *W.* extrahiert, mit verd. Alkalien, dann Säuren behandelt u. schließlich mit *A.* u. *Ä.* erschöpfend extrahiert. — Pyrogenindigo *A* gab an *W.* Natriumsulfid, Thiosulfat, Sulfat u. Kochsalz ab, mit 1%ig. Lauge entstand eine rotviolette Lsg. der unfertig geschwefelten Körper, mit 10%ig. *HCl* wurden die von den Fabrikationsgefäßen stammenden *Fe-Verbb.* entfernt. *A.* nahm einen rotstichig violetten Farbstoff auf, dessen Spektrum mit dem des Methylenvioletts fast ident. war. Das Präparat hatte die Formel $C_{36}H_{20}O_3N_4S_5$ u. erhält die Formel **I** zugeschrieben, wobei die Bldg. der Schwefelbrücken in ortho-Stellung zum Chinonsauerstoff willkürlich ist, ebenso die Annahme, daß die Disulfidgruppen verschiedene Moleküle (u. nicht zwei Ringe im selben Molekül verknüpfen). Die Zahl der Thiazinringe ist durch Titration mit $TiCl_3$ sichergestellt. Wie die Sulfoxydgruppe, die symmetr. gelagert angenommen worden ist, entsteht, läßt sich nicht sagen. — Das Präparat *B* des Pyrogenindigo hatte die Zus. $C_{36}H_{20}O_6N_4S_6$ (Formel **II**). Formel **II** erklärt am einfachsten die Tatsache, daß Red. mit Traubenzucker u. Lauge (Red. der Brücken-S=O-Gruppen zu Disulfidgruppierungen) u. Reoxydation das Ausgangsmaterial zurückliefert. Auch der dritte Sulfoxydsauerstoff läßt sich unter energ. Bedingungen wegreduzieren. — Immedialindon *JBN* hat die Formel $C_{36}H_{22}O_6N_4S_4$ u. Struktur **III**, die in ortho-Stellung zum Chinonsauerstoff durch Oxydation gebildete Hydroxyle ent-



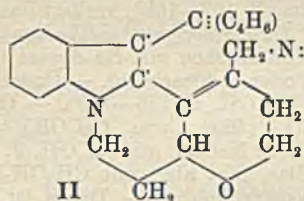
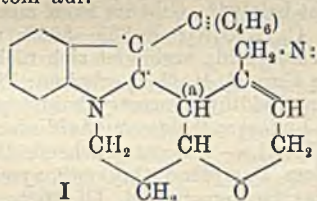


hält. Der Formel entsprechend ist der Farbstoff viel schwerer zu reduzieren, u. der Körper läßt sich nicht mit Chloressigsäure umsetzen. — Für Hydronblau *R*, das an *W*. keine farbigen Stoffe, sondern nur Schwefelsäure abgibt — durch Oxydation entstanden, was auch die Annahme von Sulfoxydgruppen verständlicher macht — wird die Bruttozus. $C_{30}H_{10}O_5N_4S_5$ u. Formel IV angegeben. — Für die Titration mit $TiCl_3$, die bei intensiver Durchleuchtung des Titriergefäßes auch bei dicken Schichten eine scharfe Erkennung des Umschlagspunktes erlaubte, wurden die Farbstoffe durch Sulfurierung (Eintragen in Schwefelsäuremonohydrat, Zutropfen von Chlorsulfonsäure in der Kälte, 20-std. Erhitzen auf 90—95° unter Rühren) wasserlöslich gemacht. Bei Hydronblau u. Pyrogenindigo *B* wurden bis zu 30% zu hohe Werte gefunden; offenbar tritt nicht nur Verküpfung, sondern weitergehende Red. ein. — Alkal. Red. liefert eine gelbe Küpe, wobei nicht nur die Thiazinringe, sondern auch die Disulfidgruppen reduziert werden — das Löslichwerden der Stoffe ist ein Beweis für das Vorliegen von Disulfidgruppen —; beim Rückoxydieren entstehen zuerst blaue *Lösungen*, in denen erst beim Kochen die SH-Gruppen wieder in die —S—S-Form übergehen. Die reinen Prodd. sind aus kolloidchem. Gründen etwas schwerer verküpfbar als die rohen. Auch mit alkoh. Lauge — Bldg. blauer Lsgg. — tritt offenbar Red. der Disulfidbrücken ein (vgl. FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1907]. 2267; FRIES u. SCHÜRMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 635). Alkalilöslich sind auch die Stoffe, die die Küpen mit chloroessigsäurem Na liefern; sie werden — anders als die mit alkoh. Lauge behandelten Prodd. — durch Säure nicht alkaliunl. gemacht. Schwermetallsalze dieser Stoffe konnten nicht gewonnen werden; dagegen gelang es unter Luftausschluß das mit Hydronblau entstehende Prod. — das etwas haltbarer ist als die andere, leicht — schon beim Trocknen — wieder den Farbstoff regenerierenden — zu isolieren u. zur Analyse zu bringen. Formel V zeigt, daß bei der Darst. auch die Sulfoxydgruppe reduziert worden ist. — Vf. beschreibt die Synthese eines dem Pyrogenindigo möglichst ähnlichen Farbstoffs, indem er aus o-Toluidinchlorhydrat u. Chlorschwefel das 3-Methyl-5-chlor-2,1-phenylthiazinonchlorid (VI) darstellte, darin mit Anilin in Eg. das kernständige Chlor durch die $NH-C_6H_5$ -Gruppe ersetzte u. das Prod. (VII) mit alkal. Hydrosulfid in 3-Methyl-5-phenylamino-2,1-aminothiophenol (VIII) verwandelte, dessen Zinkderiv. mit Chloranil das Trichlorthiazin IX gab. Energ. Einw. eines geeigneten Polysulfids lieferte ein einheitliches Prod. der Struktur X, das also genau gleich geschwefelt ist wie das techn. Pyrogenindigo u. (vgl. BINZ u. RÄTH, C. 1925. I. 1739) an Stelle des Chlors OH-Gruppen aufgenommen hat. — Die Farbstoffe gaben als solche weder in konz. H_2SO_4 , noch in Äthylchlorhydrin ein charakterist. Spektrum. Die Na-Mercaptide besitzen eine charakterist. allerdings unscharfe Bande, die jedoch bei Pyrogenindigo u. dem synthet. Farbstoff trotz verschiedener Konst. bei 570 ihr Dunkelheitsmaximum besaß, bei Hydronblau bei 579. Durch Aufspaltung der großen Moleküle zu einfacheren Thiazinderiv. erhält man dagegen ein gegen konstitutionelle Unterschiede empfindliches Spektralbild, u. zwar reproduzierter, wenn man die Zers. stets gleich durchführt (3 Minuten Kochen einer Messerspitze Farbstoff mit reinem Nitrobenzol) eine rotviolette, in der Kälte sich nach Blau verschiebende Farbe — nur bei Hydronblau mußte 20 Min. gekocht werden,

u. die rote Lsg. behält die Farbe in der Kälte. Die Spektren waren: Pyrogenindigo A Hauptstreifen 560,3 (Nebenstreifen 620,4), Pyrogenindigo B 562,0 (617,0), synth. Farbstoff (X) 561,5 (634,5), Immedialindon 560,8 (626,4), Hydronblau 550,0 (604,5). — Das Trichlorthiazin IX ist ein bronzglänzendes Pulver, das in A. Streifen bei 627,6 u. 579,5 zeigt. (Helv. chim. Acta 15. 287—314. 15/3. 1932. Zürich, Organ.-techn.-chem. Lab. der E. T. H.)

BERGMANN.

Osman Achmatowicz, William Henry Perkin jr. und Robert Robinson, Strychnin und Brucin. Teil XV. *neo-Strychnidin und seine Derivate.* (XIV. vgl. BRIGGS u. ROBINSON, C. 1932. I. 1535.) Die früher (C. 1927. II. 1579) durch Erhitzen von Methylneostrychnidinmchlorid erhaltene, als *Methyl- ψ -strychnidin* beschriebene Verb. wird als ein Isomeres vom *Strychnidin* (I) erkannt u. als *neo-Strychnidin* (II) bezeichnet. — Beide werden durch katalyt. Hydrierung in Dihydrostrychnidin übergeführt; die Isomerie wird also durch die verschiedene Lage der ungesätt. Gruppe verursacht. — *neo-Strychnidin* u. Methylsulfat geben das *Methyl-neo-strychnidiniumsalz*, das mit $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$ die früher als *Methoxymethyl-dihydrostrychnidin* bezeichnete Verb. = *Methoxymethyl-dihydro-neostrychnidin* gibt. — Eine entsprechende Änderung der Benennung in der Tetrahydroreihe ist nicht notwendig, da der Unterschied zwischen *Strychnidin*- u. *neo-Strychnidin*-deriv. bei Sättigung der Äthylenbindung verschwindet. — Das *Methyl- ψ -dihydrostrychnidin* ist das bekannte *Dihydrostrychnidin* u. die *Methyl-neodihydrostrychnidiniumsalze* sind als *Methyl-dihydrostrychnidiniumsalze* zu bezeichnen. — Es werden die Formeln I u. II diskutiert. Vielleicht ist ein C der C_4H_6 -Gruppe bei (a) einzuschalten, wodurch der Oxydring siebengliedrig würde. Die Oxydation von *neo-Strychnidin* zu dem Diketon *Strychnidon* mit KMnO_4 (l. c.) stimmt mit dieser Annahme überein. Der Vorgang besteht nur in dem Zerreißen der Doppelbindung durch Zufügen von 2 O-Atomen, u. der entstehende große Ring bietet im Hinblick auf die Existenz von Kryptopin, Trimethylbrasilon usw. keine Schwierigkeiten. — Die Umwandlung von *Methoxymethyl-dihydro-neostrychnidin* in isomere *Oxymethoxymethyl-dihydro-neostrychnidine* mit $\text{h. CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{J}$ ist keine vereinzelte Rk. Die entsprechende Methoxybenzylverb. nimmt unter ähnlichen Bedingungen gleichfalls 1 O-Atom auf.



Versuche. Strychnidin gibt mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ zwei isomere *Strychnidinbenzylchloride* $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{Cl}$: A., Nadeln, aus W., F. 325—330° unter Entw. von Benzylchlorid; mäßig l. in w. W.; u. B., sandiges Pulver, F. 300—302° (Zers.), sl. in W. — Gibt mit Ag_2O *Benzylstrychnidiniumhydroxyd* $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; Nadeln, aus W., F. 306—307°; verliert das W. bei 104°; absorbiert CO_2 aus der Luft; gibt bei Zers. durch Hitze *neo-Strychnidin* u. andere Prodd.; F. 201—203°; *Jodmethylat*, F. 312°. — *Strychnidinbenzylchlorid*: A. gibt mit $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$ bei 140° *neo-Strychnidin* $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, Kp., 257—260°; aus CH_3OH , F. 203—204°, u. *Methoxybenzyl-dihydro-neostrychnidin* $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$; Kp., 268—271°; gibt mit 60%_{ig.} H_2SO_4 u. Dichromat die typ. Strychnidin-Rk. — Gibt in H_2SO_4 bei elektrolyt. Red. *Methoxybenzyl-tetrahydrostrychnidin* $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2$; Rhomben, aus A., F. 106—107°; ist beständig gegen KMnO_4 u. sd. 20%_{ig.} H_2SO_4 ; zeigt Strychnidin-Farbrkk. — *Methoxybenzyl-dihydro-neostrychnidin* gibt in Aceton + CH_3J zwei isomere *Oxymethoxybenzyl-dihydro-neostrychnidine* $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\cdot\text{O}_2\text{N}_2$; A. Würfel, aus Aceton, wird an der Luft undurchsichtig, F. 249°. — Das isomere B.: Nadeln, aus Aceton, F. 267°. Keine dieser Verbb. kann acetyliert oder in ein Semicarbazon oder Oxim übergeführt werden. — *Methoxybenzyl-dihydro-neostrychnidin* gibt in sd. 20%_{ig.} H_2SO_4 neben CH_3OH u. Spuren $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ *neo-Strychnidin*. — Das alkal. Filtrat vom *neo-Strychnidin* gibt mit NaJ *Benzylneostrychnidiniumjodid* $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{J}$, CH_3OH ; Nadeln, aus CH_3OH , F. 186—188°; Zers. bei 238—240°; aus viel Aceton, F. 238—240° (Zers.). Gibt mit AgCl *Benzylneostrychnidinmchlorid* $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{Cl}$, $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Prismen, aus W., F. 230—232°, u. nach dem Wiedererhitzen 199—201°; gibt beim vorsichtigen Erhitzen *neo-Strychnidin*. — Wenn das Methoxy-

benzylidihydroneostrychnidin nicht rein war, ist in den methylalkoh. Mutterlaugen vom neo-Strychnidin ein Nebenprod. vorhanden: *Oxynestrychnidin* $C_{21}H_{24}O_2N_2$; Nadeln, aus Pyridin + A., F. 239—240°; gibt kein Acetylderiv., Semicarbazon, Oxim oder Benzalverb.; hat bas. Eig. — *Strychnidinjodäthylat* $C_{23}H_{29}ON_2J$; 5,0 g l. in 1000 ccm W. bei 99°; daraus Nadeln, F. 335°. — *Chloräthylat*, Krystalle, aus W., F. 300—302°. — *Methoxyäthylidihydroneostrychnidin* $C_{24}H_{32}O_2N_2$, aus Strychnidinchloräthylat + $CH_3 \cdot OH \cdot KOH$ bei 110° neben neo-Strychnidin; Platten, aus CH_3OH , F. 102—103°; werden beim Aufbewahren blaßrot. — *Jodmethylat* $C_{25}H_{35}O_2N_2J$, Bldg. bei 100°; krystallin., aus CH_3OH , F. 258—260°. — *Methoxyäthyltetrahydrostrychnidin* $C_{24}H_{34}O_2N_2$, Bldg. durch elektrolyt. Red. aus Methoxyäthylidihydroneostrychnidin; mkr. Prismen, aus Bzl. oder A., F. 175—176°; beständig gegen Permanganat u. sd. 20%ig. H_2SO_4 . — *Äthylneostrychnidinumjodid* $C_{23}H_{29}ON_2J$, aus Methoxyäthylidihydroneostrychnidin + 20%ig. H_2SO_4 + NaJ; Nadeln, aus CH_3OH ; F. 285—286°. — *Äthylneostrychnidinumchlorid* $C_{23}H_{29}ON_2Cl$; Prismen, u. Mk., aus CH_3OH , F. 285—286° (Zers.); gibt beim Erhitzen C_2H_5Cl u. neo-Strychnidin u. mit $CH_3OH \cdot KOH$ Methoxyäthylidihydroneostrychnidin. — Die Methyl-, Äthyl- u. Benzylstrychnidinumsalze geben mit einer Lsg. von Natrium-n-butoxyd bei 100° neo-Strychnidin u. die entsprechenden *Butoxyalkyldihydroneostrychnidine*, die in die entsprechenden *Alkylneostrychnidinumsalze* übergeführt wurden. — Das so erhaltene *Methylneostrychnidinumjodid* ist ident. mit dem früher (l. c.) beschriebenen *Methyl- ψ -strychnidinjodmethylat* u. dem *Methylneostrychnidinumjodid* A; F. 312°; *Chlorid*, F. 275—280°; gibt mit $CH_3OH \cdot KOH$ das *Methoxymethylidihydroneostrychnidin*. — *Methylneostrychnidinumchlorid* gibt bei therm. Zers. CH_3Cl u. neo-Strychnidin. — neo-Strychnidin gibt mit Benzylchlorid bei W.-Badtemp. Benzylneostrychnidinumchlorid. Bei der direkten Bldg. von Alkylneostrychnidinumsalzen werden nur die wl. Formen angetroffen. — neo-Strychnidin gibt bei der elektrolyt. Red. bei 100° in H_2SO_4 *Dihydrostrychnidin* (A) $C_{21}H_{26}ON_2$; Prismen, aus CH_3OH , F. 215—216°. Strychnidin selbst kann so nicht reduziert werden. — neo-Strychnidin wird auch, ebenso wie Strychnidin, in verd. Essigsäure mit Pd-Katalysator + H_2 zu Dihydrostrychnidin reduziert. — Methoxymethylidihydroneostrychnidin gibt mit $KMnO_4$ in Aceton bei 2—4° eine *Verb.* $C_{23}H_{30}O_3N_2, C_3H_6O$; Platten, aus Aceton, F. 167—168°; verliert das Aceton nicht bei 104°. Gibt im Rohr mit CH_3J bei 100° *Oxymethoxymethylidihydroneostrychnidin* $C_{23}H_{30}O_3N_2$; F. 305—306°; unverändert beim Kochen mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid; verbindet sich nicht mit $NH_2 \cdot OH$ oder Semicarbazid. — Daneben wird eine *Verb.* $C_{22}H_{28}O_4N_2$ erhalten; Platten, aus ws. CH_3OH , F. 186—188°. — Oxymethoxymethylidihydroneostrychnidin gibt in sd. H_2SO_4 (Bldg. von CH_3OH) + NH_3 + NaJ *Oxymethylneostrychnidinumjodid* $C_{23}H_{27}O_2N_2J$; Nadeln, aus CH_3OH , F. 238—240° (Zers.). — Das entsprechende Chlorid ist ein Glas, gibt aber mit $CH_3OH \cdot KOH$ auf dem Dampfbad Oxymethoxymethylidihydroneostrychnidin. — Dieses ist vielleicht das Isomere B (vgl. IV. Mitt., l. c.); das Isomere A gibt dasselbe Jodid wie das sich von dem Prod. vom F. 305—306° ableitende. — *Derivv. von Tetrahydrostrychnin*: *Methylsulfat* $C_{21}H_{26}O_2N_2 \cdot (CH_3)_2SO_4$; Nadeln, aus CH_3OH , F. 266—268° (Zers.); gibt, wie auch die unten beschriebenen Salze, mit 60%ig. H_2SO_4 u. Dichromat eine braune Färbung. — *Jodmethylat* $C_{21}H_{26}O_2N_2, CH_3J$; Nadeln, aus W., F. 312—314° (Zers.). — *Chlormethylat* $C_{21}H_{26}O_2N_2, CH_3Cl$; Nadeln, aus CH_3OH , F. 270—272°. — *Benzylchlorid* $C_{21}H_{26}O_2N_2, C_7H_7Cl, \frac{1}{2}H_2O$; lichtgelbe Nadeln, aus W., F. 202—204°; krystallisiert mit $5H_2O$, von denen es bei 100° $\frac{4}{1/2}$ verliert. — Tetrahydrostrychninmethylsulfat gibt mit methylalkoh. KOH auf dem W.-Bad ein Prod., dessen Zus. durch elektrolyt. Red. u. Behandlung mit verd. H_2SO_4 festgestellt wurde. Es bestand danach aus *Methoxymethylidihydroneostrychnidin* (ca. 40%), *Methoxymethylhexahydrostrychnin* (ca. 15%) u. wahrscheinlich kleinen Mengen neo-Strychnidin u. *Tetrahydroestrychnin*. — Dasselbe Resultat ergab Tetrahydrostrychninchlormethylat. Das Benzylchlorid gab fast nur *Methoxybenzylhexahydrostrychnin*. — Das Rohprod. der Einw. von $CH_3OH \cdot KOH$ auf Tetrahydrostrychninmethylsulfat gibt bei der elektrolyt. Red. in 20%ig. H_2SO_4 bei 15—17° *Methoxymethyltetrahydrostrychnidin* u. anscheinend ein Hexahydrostrychninderiv. — Dasselbe Rohprod. gibt mit sd. 20%ig. H_2SO_4 CH_3OH u. nach NH_3 -Fällung ein Basengemisch, aus dem keine definierte Verb. isoliert werden konnte. Das alkal. Filtrat gibt mit NaJ *Methylneostrychnidinumjodid* $C_{22}H_{27}ON_2J$, F. 310°. — Aus der Mutterlauge des Methyljodids wird das *Tetrahydroestrychninmethyljodid* $C_{22}H_{29}O_2N_2J$ erhalten; Platten, F. 242—243°. — *Methylchlorid* $C_{22}H_{29}O_2N_2Cl$; Krystalle, aus CH_3OH , F. 265—267°; sehr hygroskop. — Das Methylchlorid gibt mit $CH_3OH \cdot KOH$ ein unkrystallisierbares

Gummi, therm. Zers. gibt *neo-Strychnidin*. Die Mutterlauge des *neo-Strychnidins* enthält zweifellos *Tetrahydroneostrychnin*; nicht rein, F. 162—169°; gibt dem *Tetrahydrostrychnin* ähnliche Rkk. — *Tetrahydroneostrychninbenzyljodid* $C_{28}H_{33}O_2N_2J$; blaßgelbe Krystalle, F. 205—207°; gibt bei therm. Zers. *neo-Strychnidin*. — *Benzyltrimethylammoniumchlorid* $C_{10}H_{16}NCl$, aus $(CH_3)_3N + C_6H_5CH_2Cl$ in CH_3OH bei 0°; Krystalle, F. 235°. — Gibt mit $CH_3OH-KOH$ bei 110° *Benzylmethylether* $C_8H_{10}O$, Kp. 167—169°. — *Phenyltrimethylammoniumjodid* gibt + *Na-Butoxyd* in Butylalkohol am Rückfluß *n-Butylmethylether* $C_8H_{18}O$, Kp. 69—71°, + *Dimethylanilin*. — *Phenylbenzylmethyllammoniumchlorid* gibt mit $CH_3OH-KOH$ bei 110° *Benzylmethylether* + *Dimethylanilin*. (Journ. chem. Soc., London 1932. 486—500. Febr. Oxford, Univ.)

BUSCH.

Robert Downs Haworth, *Ein neues Alkaloid aus dem Samen von Holarrhena antidysenterica*. Aus den Mutterlauge des aus den Samen von *Holarrhena antidysenterica* gewonnenen *Conessin* wird ein neues Alkaloid, das *Norconessin* $C_{23}H_{38}N_2$ erhalten; farbloses Öl, Kp._{0,7} 238—240°; ll. in Säuren; $[\alpha]_D = +6,7^\circ$ (in absol. A.). — *Dioxyalat* $C_{23}H_{38}N_2 \cdot 2C_2O_4H_2$, Klümpchen, aus A. oder W., F. 225—227°. — *Dihydrochlorid* $C_{23}H_{38}N_2 \cdot 2HCl$, Nadeln, aus A.-Aceton, F. 340° (Zers.). — *Dijodmethylat* $C_{25}H_{44}N_2J_2$, blaßgelbe Prismen, aus CH_3OH , F. 310—312° (Zers.). — Die Base enthält 3 Methyliminogruppen. — Gibt in w. verd. H_2SO_4 mit K-Jodat + $NaOH$ *Dioxy-norconessin* $C_{23}H_{40}O_2N_2$; Nadeln, aus wss. A., F. 264—266°; l. in verd. Mineralsäuren; Zers. beim Erhitzen über den F. u. Entw. von Dämpfen, die Pyrrrol-Rk. geben. — Das *Dijodmethylat* gibt mit $Ag_2O + HCl$ *Trimethylamin* u. *Aponorconessin* $C_{25}H_{32}N$; Kp._{0,2} 190—192°; l. in verd. Mineralsäuren. — *Pikrat* $C_{28}H_{36}O_7N_4$; gelbe Nadeln, aus Eg., F. 244—245°. — *Jodmethylat* $C_{23}H_{36}NJ$, Bldg. im Rohr bei 100°; Nadeln, aus sd. W., F. 274—276°. — *Chlormethylat*, aus dem *Jodmethylat* + $AgCl$, Nadeln. — Aus dem *Jod-* u. *Chlormethylat* kann der N mit Ag_2O oder $NaOH$ nicht entfernt werden. — Das *Aponorconessinchlormethylat* gibt in h. W. + Na -Amalgam, + HCl + KJ + Ag_2O *Dihydroaponorconessin*, Kp._{0,3} 190°. — *Pikrat* $C_{28}H_{36}O_7N_4$; gelbe Platten, aus Eg., F. 260° (Zers.). — Die pharmakolog. Bigg. von *Norconessindihydrochlorid* sind denen des *Conessin* ähnlich (WHITE); nach FINDLAY ist *Norconessin* weniger akt. als *Conessin* beim Töten von *Entamoeba histolytica*; beide sind weniger wirksam als *Emetin*. (Journ. chem. Soc., London 1932. 631—34. Febr. Newcastle-upon-Tyne, Durham, Univ. of Armstrong Coll.)

BUSCH.

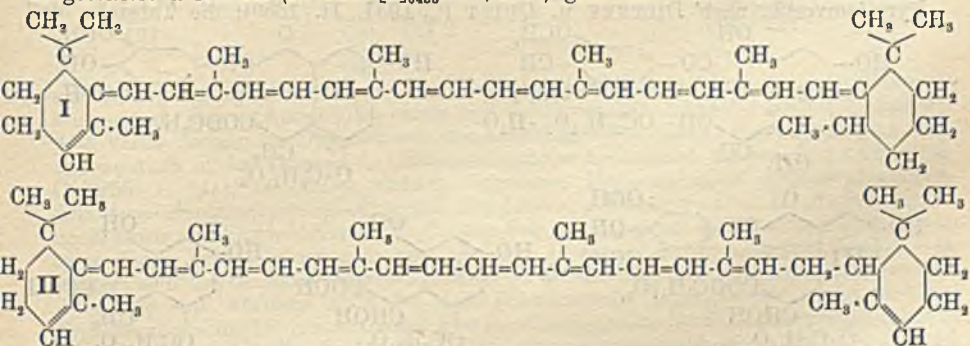
Hooper Albert Dickinson Jowett, *Über die Zusammensetzung von Salinigrin*. Eine Berichtigung. Das früher aus Weidenrinde isolierte Glucosid *Salinigrin* (vgl. Journ. chem. Soc., London 77 [1900]. 707), das in *Salix discolor* MÜHLB. vorkommt (vgl. JOWETT u. POTTER, Y. Book Pharm. 1902. 483), ist ident. mit dem *Piceosid* von TANRET (vgl. BRIDEL u. RABATÉ, C. 1930. II. 1997) u. nicht das *Glucosid* vom *m-Oxybenzaldehyd*, sondern vom *p-Oxyacetophenon*. (Journ. chem. Soc., London 1932. 721—22. Febr. Dartford, Wellcome Chem. Works.)

BUSCH.

R. Robinson, *Synthese von Anthocyaninen*. Kurzer Bericht über einen Vortrag. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 208. 4/3. 1932.)

LINDENBAUM.

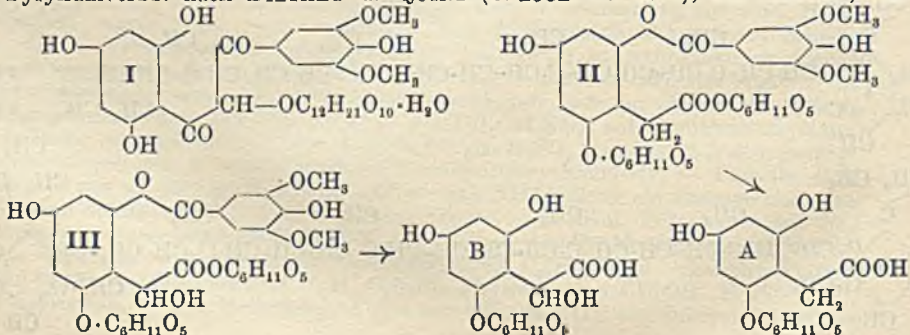
P. Karrer, R. Morf, E. v. Krauss und **A. Zubrys**, *Pflanzenfarbstoffe*. 39. Vermischte Beobachtungen über Carotinoide (*α-Carotin*, *Zeaxanthin*, *Carotinoide aus Kakifrüchten*). (38. Mitt. vgl. C. 1932. I. 2048.) Reines, durch Adsorption an Fullererde dargestelltes *α-Carotin* (in Bzl. $[\alpha]_{6435} = +330^\circ$) gibt mit Ozon weder Geronsäure

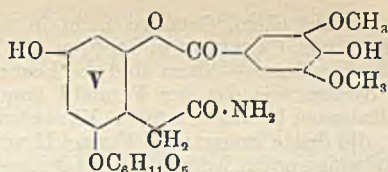
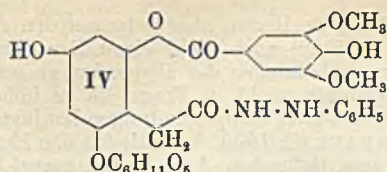


noch Isogeronsäure. Es kommen daher nur Formel I oder II in Betracht. Die zur Darst. verwendete Methode hat den Nachteil, daß infolge der sauren Natur des Adsorbens ein großer Teil des Materials, insbesondere des β -Isomeren, zerstört wird. — Aus den roten Kakifrüchten (Diospyros Kaki) konnten Vff. kristallisiert Zeaxanthin u. etwas Lycopin isolieren; wahrscheinlich kommt auch Carotin vor. Während das Blattxanthophyll aus Brennesselblättern nach NILSSON u. KARRER (C. 1931. II. 1296) über das Dibromid in einen schwach rechtsdrehenden KW-stoff $C_{40}H_{78}$ verwandelt werden konnte, sich also vom (opt. akt.) α -Carotin ableitet, entsteht aus Zeaxanthin (aus Physaliden) durch Addition von 11 H_2 , Überführung in das Dibromid $C_{40}H_{76}Br_2$ u. reduktive Entbromung ein Kohlenwasserstoff, ein fast farbloses, beim Erkalten teilweise in Nadeln kristallisierendes Öl vom Kp._{0,06} 226—229°, das opt. inakt. war. Das Zeaxanthin leitet sich also vom β -Carotin ab (vgl. KARRER, C. 1931. II. 451). Der KW-stoff gab nicht genau auf die Formel $C_{40}H_{78}$ stimmende Analysenzahlen u. ist vielleicht nicht ganz gesätt. (schwer reagierende Doppelbindung wie in den Saponinen); er gibt mit Tetranitromethan eine orangefarbene Lsg. Wenn auch die Verschiebung der Absorptionsbanden zwischen β -Carotin u. Zeaxanthin einerseits, α -Carotin u. Blattxanthophyll andererseits prakt. gleich ist, so sind die Beziehungen der beiden O-haltigen Carotinoide doch noch nicht ganz klar (es käme noch cis-trans-Isomerie an den hydroxylierten C-Atomen in Frage). — Das früher beschriebene Dihydrolycopin entsteht nicht bei allen Verss. in gleicher Weise; der Verlauf der Rk. hängt von der Natur u. Menge des amalgamierten Aluminiums ab. So wurde bei einem Vers. ein krystall. Prod. erhalten, das in CS_2 bei 453, in PAe. bei 470 u. 446 Maxima der Absorption hatte u. kein KW-stoff mehr war, sondern 6% Sauerstoff enthielt, vielleicht infolge von W.-Anlagerung bei der Red. (Helv. chim. Acta 15. 490—93. 15/3. 1932. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

P. Karrer und G. de Meuron, Pflanzenfarbstoffe. 40. Zur Kenntnis des oxydativen Abbaus der Anthocyane. Konstitution des Malvons. (39. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Dem durch H_2O_2 -Oxydation von Malvin entstehenden Malvon wurde früher Formel I zugeschrieben, weil die Verb. schon beim Erhitzen mit W. Syringasäure abspaltet u. in wss. Lsg. mit Phenylhydrazin unter Abspaltung eines der beiden Glucosereste reagiert. Auf Grund der Beobachtung, daß p-Methylmandelsäuretetraacetylglucoscester in wss. A. mit Phenylhydrazin bzw. NH_3 das Phenylhydrazid bzw. Amid der Säure gibt, u. auf Grund ähnlicher Erfahrungen am Crocetin ist es jedoch wahrscheinlich, daß Malvon kein Keton, sondern ein Zuckerester ist u. daß das mit Phenylhydrazin entstehende Prod. kein Ketonphenylhydrazon, sondern ein Säurehydrazid ist. Da sich mit 2-n. NaOH schon bei gewöhnlicher Temp. quantitativ Syringasäure bildet u. 1 Mol. Glucose abspaltet, u. da NH_3 mit der absol.-alkoh. Lsg. von Malvon bei Eiskühlung glatt ein Mol. Glucose abspaltet, kommen nur noch Formel II oder III in Frage, aus denen mit Phenylhydrazin bzw. NH_3 das Phenylhydrazid IV bzw. das (nur amorph erhaltene) Amid V entstehen. (Ob die zweite Glucose in 5- oder 7- haftet, soll nicht entschieden werden. Nach ROBINSON (C. 1931. II. 3491) ist 5 die Haftstelle; doch ist nach brieflicher Mitt. an Vf. 7 wahrscheinlicher.) III stimmt mit den Analysen besser überein, II enthält ein O weniger u. verlangt also die Annahme eines Mol. Krystallwasser. Eine Entscheidung wäre durch die bisher nicht gelungene Isolierung der Phloroglucin-komponente (Phloroglucylessigsäureglucosid A oder Trioxymandelsäureglucosid B) möglich. Der beobachtete Oxydationsverlauf entspricht jetzt ganz dem Abbau von Pyryliumverbb. nach DILTHEY u. QUINT (C. 1931. II. 1859); die Tatsache, daß

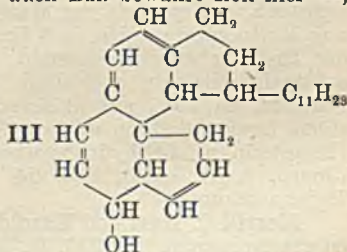
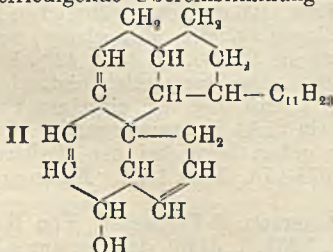
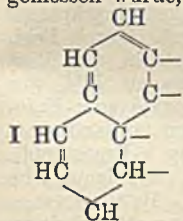




nur 1 Mol. Glucose glatt abgespalten wird, ist die sicherste Stütze für die von ROBINSON (l. c.) vertretene Auffassung, daß kein Disaccharid am Aufbau des Malvins beteiligt ist.

Versuche. Es wird die alkal. Verseifung des Malvons u. des Phenylhydrazids IV beschrieben. Die Phloroglucinkomponente wurde bisher nur als hellbräunliches, teilweise krystall., in Bicarbonat l. Öl erhalten. — *p*-Methylmandelsäurephenylhydrazid, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Aus *p*-Methylmandelsäuretetraacetylglucosester in wss. A. mit Phenylhydrazinchlorhydrat u. Na-Acetat. Aus verd. A. glänzende Blättchen, F. 172°. — *p*-Methylmandelsäureamid, $C_9H_{11}O_2N$. Analog mit gesätt. alkoh. Ammoniak. Aus verd. A. F. 153°. (Helv. chim. Acta 15. 507—12. 15/3. 1932. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

K. v. Auwers und E. Wolter, *Spektrochemische Beobachtungen an Verbindungen der Steringruppe*. Als Vorarbeit für die refraktometr. Unters. von Sterinderivv. prüften Vff. die Eignung von Chinolin u. α -Methylnaphthalin — die sonst bekanntlich als Lösungsm. verwendet dieselben spektrochem. Werte gaben wie die homogenen Substanzen — als Lösungsm. für die spektrochem. Unters. von Linalool, Geraniol, Farnesol, Zimtalkohol u. ihren Acetylderivv. sowie von Triolein. Von den homogenen Substanzen erwiesen sich nur Linalool, Linalylacetat u. Triolein n., die anderen zeigen kleine Überschüsse, auch die Exaltationen des Zimtalkohols sind etwas höher als bei Styrolderivv. üblich. Der Einfluß der Lösungsm. ist mäßig; die Exaltationen des Brechungsvermögens sind gewöhnlich um 0,2—0,3, die des Zerstreungsvermögens um 5—10% höher als bei den homogenen Stoffen, beim Farnesol sind sie in Lsg. unverändert, beim Zimtalkohol u. seinem Acetat sogar etwas erniedrigt. Geraniol zeigte in Chinolin andere Werte als in α -Methylnaphthalin. Jedenfalls unterscheiden sich die Verb. mit isolierten u. mit konjugierten Doppelbindungen auch in Lsg. genügend. — Um die Eignung der genannten Lösungsm. auch für die Sterinreihe zu prüfen u. zugleich um die etwaigen spektrochem. Eigenheiten des Sterinsystems kennen zu lernen, untersuchen Vff. weiter Cholestan, Cholesten, Pseudocholesten, α -Cholesterilen, Cholesterin, Buttersäurecholesterylester u. Ölsäurecholesterylester, deren Refraktion in Bzl. z. T. schon von Tschugaeff u. Koch (Liebigs Ann. 385 [1911]. 352) bestimmt worden ist. Es ergibt sich überall dort, wo im Schmelzfluß u. in Lsg. gemessen wurde, befriedigende Übereinstimmung — auch Bzl. bewährt sich hier —;



nur bei den Dispersionswerten — die jedoch nicht allzu sicher sind — treten Schwankungen auf. Für α -Cholesterilen ergibt sich richtig isolierte Lage der Doppelbindungen. Alle Verb. neigen zu Depressionen des molekularen u. spezif. Brechungsvermögens, wie sie auch in der Tropan- u. Granataningruppe beobachtet worden sind (AUWERS, C. 1923. I. 541). — Weiter wurden Ergosterin, Ergosterylacetat, Ergosterylpalmitat, Ergosterylbenzoat, Ergosteryl- B_3 -acetat, Ergotetraen, Suprasterin I u. II, Suprasteryl-I-acetat sowie ein Dihydroderiv. $C_{27}H_{44}O$ eines Bestrahlungsprod. untersucht. Ergosterin u. seine Ester unterscheiden sich opt. von der Gruppe der Suprasterine deutlich, da letztere sich den Cholesterinderivv. anschließt, erstere hingegen Exaltationen aufweisen — solche sind übrigens auch bei dem Dihydroderiv. $C_{27}H_{44}O$ beobachtet werden. Ergosterin u. seine Derivv. enthalten also eine Konjugation (semicycl. Doppelbindungen erscheinen durch die Exaltation der Dispersion ausgeschlossen), die nach Ansicht

der Vff. aus chem. Gründen nicht in der Seitenkette liegen, aber entgegen den Annahmen von CASTILLE u. RUPPOL (C. 1931. I. 3129) auch nicht einen Benzolkern ausmachen kann — dazu sind die beobachteten Erhöhungen der Dispersion zu groß. Ein System wie das der Formel I kommt gleichfalls nicht in Frage, da es höhere Exaltationen bedingen müßte. Vff. nehmen an, daß zwei Doppelbindungen konjugiert sind, die dritte isoliert; die Formel II von WINDAUS (C. 1930. I. 3194) für das Ergosterin widerspricht jedenfalls nicht den spektrochem. Befunden. Auch im Ergosteryl-B₃-acetat ist sicher eine Konjugation vorhanden, die Zahlen für das Ergotetraen können so gedeutet werden, daß 2 Doppelbindungen konjugiert, zwei isoliert sind, oder so, daß drei in einem Ring liegen, die vierte entfernt von ihm. — In den Suprasterinen sind die 3 Doppelbindungen isoliert, während das Dihydroderiv. C₂₇H₄₄O wieder eine Konjugation enthalten muß: es muß also bei der Erhitzung von Vitamin D u. der anschließenden Red. mit Na u. Alkohol wieder eine Konjugation entstanden sein. — Um den Einfluß der Konjugation in dieser Reihe zu erfassen, untersuchen Vff. schließlich noch das Oxysterin, das jedoch nicht als Enolketon, sondern als Diketon vorliegt u. somit kein passendes Material lieferte, u. das Dehydroergosterylacetat, das eine beträchtliche Steigerung des Brechungsvermögens zeigt u. daher entweder zwei Paare von konjugierten Doppelbindungen oder eine gehäufte Konjugation von 3 Doppelbindungen u. eine abseits liegende Doppelbindung enthält. Letzteres entspricht der von WINDAUS (l. c.) vorgeschlagenen Formel (III). (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1931. 101—19. Marburg, Univ.) BERGMANN.

Frederick W. Heyl, *Die Sterine des Mutterkorns*. 3. Mitt. *Das Auftreten eines Isomeren des α -Dihydroergosterins*. (2. Mitt. vgl. C. 1930. II. 2785.) Aus den Filtraten des α -Dihydroergosterins, dessen Isolierung aus den Ergosterinmutterlaugen aus Mutterkorn in der 2. Mitt. beschrieben wurde, konnte Vf. ein neues Sterin, C₂₇H₄₄O, F. 133—134°, isolieren, das ebenso wie sein Acetylderiv., C₂₉H₄₆O₂, F. 143—145°, keine merkbar Drehung zeigte (das Acetylderiv. hat $[\alpha]_D = -0,5^\circ$) u. bei der Hydrierung zwei H-Atome aufnahm. Die Farbrk. sind ident. mit den früher beschriebenen des isomeren α -Dihydroergosterins. Das Fungisterin von TANRET dürfte nach den Erfahrungen des Vf. ein Gemisch von α -Dihydroergosterin u. diesem neuen Sterin gewesen sein. Die beiden Isomeren gaben kein unl. Bromid. Daß bei der Bromierung der sehr leicht l. Acetylverb. Spuren eines unl. Dibromids, C₂₉H₄₆O₂Br₂ (F. 173—174°), erhalten wurden, führen Vff. auf das Vork. eines weiteren Sterins zurück, das sich auch in der Tatsache bemerkbar macht, daß geringe Mengen rechtsdrehenden Materials aufgefunden wurden. — Im Unverseifbaren des Mutterkorns wurde Hentriakontan u. ein Paraffinalkohol, wahrscheinlich Myricylalkohol, aufgefunden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1074—76. März 1932. Kalamazov, Michigan, The Upjohn Comp.) BERG.

Merrill C. Hart und Harold Emerson, *Quantitative Bestimmung von α -Dihydroergosterin im Ergosterin aus Mutterkorn*. 100 g eines gewöhnlichen Ergosterinpräparats aus Mutterkorn wurden in 4 Fraktionen (u. eine Mutterlauge) zerlegt. Durch Best. der Drehung wurde festgestellt, daß sie 92, 80, 68 bzw. 42% Ergosterin, den Rest α -Dihydroergosterin enthielten. Das Ausgangsmaterial bestand also zu 70% aus ersterem, zu 30% aus letzterem. Hydrierung der einzelnen Präparate zu α -Ergosterin bewies, daß ein weiteres Sterin nicht in nennenswerten Mengen vorhanden ist (Ergosterin u. α -Dihydroergosterin gaben beide bei der Hydrierung α -Ergosterin). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1077—78. März 1932. Kalamazoo, Michigan, The Upjohn Comp.) BERGMANN.

Merrill C. Hart und Harold Emerson, *β -Ergosterin*. Von HART u. Mitarbeitern ist gezeigt worden (C. 1930. II. 744. 1931. I. 3128), daß das aus α -Ergosterin mit HCl erhaltene Prod. (REINDEL, WALTER u. RAUCH, C. 1927. I. 1433) ebensowenig reines β -Ergosterin ist, wie das mit Chloracetylchlorid gewonnene identische Chloracetylderiv. Daß es in den Prodd. vorhanden ist, ergibt sich aus deren Fähigkeit, sich zum Teil in allo- α -Ergosterin umwandeln zu lassen, wozu α -Ergosterin nicht befähigt ist. Durch Beobachtung dieser Fähigkeit (Methode von HYDE u. SCHERP, C. 1930. II. 2413) gelang es Vff., aus einem Gemisch von α - u. β -Ergosterinacetat — erhalten aus ersterem mit HCl — nach dem Verseifen durch Fraktionieren aus A. reines β -Ergosterin, C₂₇H₄₆O, zu isolieren, aus A. Tafeln, F. 141°, $[\alpha]_D = 21,2^\circ$. Acetylderiv., C₂₉H₄₈O₂, aus Eg. Tafeln, F. 114°, $[\alpha]_D^{22} = +10,0^\circ$. Red. des β -Ergosterins u. anschließende Acetylierung ergab allo- α -Ergosterinacetat, C₂₉H₅₀O₂, aus Eg. Tafeln, F. 146°, $[\alpha]_D = 8,00^\circ$. — allo- α -Ergosterinacetat, C₂₉H₄₉O₂Cl. Aus allo- α -Ergosterin (aus A. hexagonale Tafeln, F. 144°, $[\alpha]_D = +15,4^\circ$) u. Chloracetylchlorid. Aus Eg. F. 200—201°, $[\alpha]_D = +9,0^\circ$. — β -Ergo-

stenol gibt mit Chloracetylchlorid oder Chloressigsäureanhydrid dasselbe Gemisch etwa gleicher Teile α - u. β -Ergosterolchloracetat, wie die α -Verb. bei gleicher Behandlung. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1070—74. März 1932. Kalamazoo, Michigan, The Upjohn Company.)

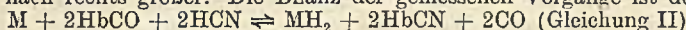
BERGMANN.

E. Biochemie.

C. Blacher, *Über Strahlungsversuche an biologischen Objekten*. Im Anschluß an die Ausführungen von SCHREIBER (C. 1931. II. 2167) verweist Vf. auf Strahlungserscheinungen biol. Natur, die in letzter Zeit am menschlichen Körper beobachtet wurden. (Angew. Chem. 45. 210. 5/3. 1932. Riga.)

BEHRLE.

Otto Warburg und Albert Reid, *Oxydation von Hämoglobin durch Methylenblau*. Vff. messen die Rk. Methylenblau (M) + 2 Hämoglobin (Hb) \rightleftharpoons Leukomethylenblau (MH₂) + 2 Methämoglobin (Gleichung I) in CO-Atmosphäre manomet. Positiver Druck = Oxydation des Hb, negativer Druck = Red. des Met-Hb. Durch Entfernung des freien Met-Hb aus der Lsg. mittels HCN wird der Umsatz in Gleichung I von links nach rechts größer. Die Bilanz der gemessenen Vorgänge ist demnach



Den dynam. Charakter des Gleichgewichts nach Gleichung I bestätigten Verss. mit verschiedenen KCN-Mengen; sie zeigen auch wieder (vgl. H. A. KREBS, C. 1929. I. 2200), daß die hemmende Wrkg. der HCN in der lebenden Zelle eine Hemmung der Red. des Fe⁺⁺⁺ ist. Steigerung der M-Konz. hat eine anfangs stärkere, später schwächere Beschleunigung der Geschwindigkeit der Hb-Oxydation zur Folge. Die Hb-Oxydationsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional dem CO-Drucke; die Hbb von Ratte, Meerschweinchen, Pferd reagieren verschieden schnell mit M. (Biochem. Ztschr. 242. 149—58. 17/11. 1931. Berlin, Kaiser Wilh.-Inst.)

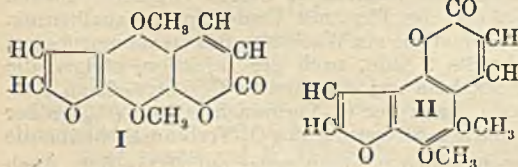
NEUMANN.

[russ.] **Dmitrij Leonidowitsch Rubinstein**, *Physikalisch-chem. Grundlagen der Biologie*. Moskau-Leningrad: Staatl. Medizin. Verlag 1932. (559 S.) Rbl. 6.50.

E₂. Pflanzenchemie.

Fritz Wessely und Ferdinand Kallab, *Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von Pimpinella saxifraga*. I. Neben Pimpinellin enthält die Wurzel eine Reihe anderer, dieser Substanz nahe verwandter Stoffe. Vff. gelang es, das von ihnen mit Isopimpinellin bezeichnete Isomere zu isolieren und über das Bergapten auch synthet. zu erhalten. — Durch H₂O₂-Oxydation des Pimpinellins kommen Vff. zu einer Säure C₆H₄O₅. Äquivalent- Mol.-Gew. u. Analyse des Esters kennzeichnen die Verb. als zweibas. Säure. Eine Hydroxyl- oder Carbonylgruppe nachzuweisen, gelang nicht. Ein Vergleich mit einer Probe der von Y. ASAHINA synthet. hergestellten Furan-2,3-dicarbonensäure (C. 1924. II. 1693) erwies beider Identität. Die Aufspaltung der Lactongruppe des Pimpinellins mit Alkali u. Dimethylsulfat führte zu einer Säure A der Formel C₁₁H₂O₃(OCH₃)₃. Durch Red. der Na-Salzlsg. von A mit Na-Amalgam wurden zwei H-Atome unter Bldg. einer Säure B aufgenommen, welche auch bei der Spaltung des Hydropimpinellins, C₁₃H₁₂O₅ (aus Pimpinellin durch Hydrierung mit Na-Amalgam) mit Dimethylsulfat u. Alkali entsteht. Hydropimpinellin liefert mit alkal. H₂O₂ Furan-2,3-dicarbonensäure u. im Gegensatz zu Pimpinellin mit HNO₃ beträchtliche Mengen Bernsteinsäure. Vff. schließen daraus, daß bei der Hydrierung von Pimpinellin u. der Säure A der Furananteil des Molekels nicht hydriert, also bei der Bldg. des Hydropimpinellins ein anderer ungesätt. Komplex in einen gesättigteren (—C—CH₂—CH₂—C—) übergeführt wird. Auf Grund weiterer Verss. kommen Vff. dazu, das Pimpinellin der Klasse der Cumarine in der Cumaronreihe zuzuteilen, von welchen bisher das Bergapten, Xanthotoxin u. das komplizierter gebaute Peucedanin (E. SPÄTH u. Mitarbeiter, C. 1931. II. 2884) bekannt sind. Die erstgenannten Stoffe geben ebenfalls mit alkal. H₂O₂ die Furan-2,3-dicarbonensäure. Da das Isopimpinellin die gleichen

Abbauprodukt wie das Pimpinellin gibt, kann die Isomerie nur durch verschiedene Lagerung des Lactonringes bedingt sein. Die natürlich vorkommenden Tetraoxybenzolderiv. leiten sich von der 1,2,3,5-Verb. ab. Vff. ziehen deshalb für ihre Stoffe Formeln



in Erwägung, welche auf den von THOMS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44. [1911] 3325; 45. [1912] 3705) abgeleiteten Konst.-Formeln des Bergapten u. Xanthotoxin beruhen. Von diesen Verbb. konnte THOMS ein Chinon u. Hydrochinon erhalten. Als Vff. letzteres methylierten, erhielten sie einen Stoff, der mit dem Isopimpinellin ident. ist, welchem sie deshalb die Formel I zuweisen, während die Konst. des Pimpinellins der Formel II entsprechen soll. Vff. haben begonnen, noch auf anderem Wege die aufgestellten Konst.-Formeln zu überprüfen.

Versuche. *Pimpinellin*, $C_{13}H_{10}O_5$. 5 kg zerkleinerter Wurzeln werden 10 Stdn. mit PAe. ausgekocht; nach Abdampfen fallen Krystalle; der in k. Bzl. l. Anteil gibt aus h. 96%₀ig. A. nach 2 Tagen ein uneinheitliches Krystallinat von Nadeln u. kugeligen Aggregaten. Nadeln, in k. Bzl. leichter l., werden durch wiederholtes Umlösen aus A. u. Methylalkohol (evtl. Tierkohle) fast farblos erhalten, lichtempfindlich, F. 117 bis 119°, ll. in Bzl., Essigester, Aceton, wl. in A. u. Methylalkohol, Geschmack bitter, Ausbeute 4—5 g. — *Isopimpinellin*, $C_{13}H_{10}O_5$. Die oben zurückbleibenden kugeligen Aggregate werden mehrmals aus 96%₀ig. A. umgel., gelbe Krystalle, Geschmack bitter, F. 151° (Zers.), Ausbeute 0,2—0,3 g. — *Dihydropimpinellin*, $C_{13}H_{12}O_5$. Pimpinellin wird mit 5%₀ig. NaOH in der Wärme gel., nach Abstumpfen mit Säure wird mit viel überschüssigem Na-Amalgam 3 Tage gerührt, dann angesäuert, Ä.-Extraktion, dest. bei 0,05 mm (Aufschäumen, Lactonbildg.) u. 140—150° Badtemp., farblose Krystalle aus Essigester-PAe., F. 87—88°. — *Dihydroisopimpinellin*, $C_{13}H_{12}O_5$, analog aus Isopimpinellin. Dest bei 0,05 mm u. 150—160° Badtemp., farblose Krystalle aus Essigester-PAe., F. 95,5°. — *Isopimpinellin, synthet.*, $C_{13}H_{10}O_5$. Bergapten wird nitriert, Nitroverb. mit Sn u. HCl reduziert, Aminoverb. mit Chromsäure zum Chinon oxydiert, dann in wenig W. unter Durchleiten von SO₂ bei 90—95° reduziert. Hydrochinonderiv. wird mit viel Ä. aufgenommen u. mit einem Überschuß äth. Diazomethanls. u. etwas Methylalkohol versetzt. Nach 6 Stdn. Abdampfen des Lösungsm. u. Dest. des Rückstandes bei 0,05 mm u. 150°. Aus A. gelbe Krystalle, F. 150° (Zers.), mit natürlichem Prod. gemischt, keine Erniedrigung des F. (Monatsh. Chem. 59. 161—74. 1932. Wien, Univ.)

GANZLIN.

Enrique Herrero Ducloux, *Chemische Angaben über „Gymnocalycium gibbosum“* (Haw.) Pfeiff. (Anales Soc. cient. Argentina 112. 313—36. Nov. 1931. — C. 1931. I. 1772.)

WILLSTAEDT.

H. Hôdyô, *Immunologische Untersuchungen über Blattpreßsäfte und Blattfarbstoffe*. Durch cutane Immunisierung erhält man relativ starke spezif. Immunkörper. Sehr nahe verwandte Blattarten können dadurch scharf voneinander unterschieden werden. Der Antikörper des Chlorophylls ist im Gegensatz zu dem des Hämoglobins nur sehr schwer zu erhalten, was auf die relative Wasserunlöslichkeit des Chlorophylls zurückzuführen sein dürfte. (Journ. Biochemistry 13. 273—88. 1931. Rechtsmedizin. Inst. Univ. Nagasaki.)

LINSER.

E₅. Tierphysiologie.

Marion M. Macowan, *Versuche über inkretorische Drüsen; Serumcalcium und Eilegen bei der Henne*. Der Ca.-Geh. des Serums wurde bei wachsenden Hühnern während eines Jahres verfolgt; er ist abhängig vom Ovulationsstadium. Beim Beginn der Eientw. beträgt das Serum-Ca 13,9 mg-%, das Maximum liegt vor der Eiablage bei 23,5 mg-%. Diesen Änderungen des Ca-Spiegels im Serum gehen histolog. Veränderungen in der Nebenschilddrüse parallel. — Injektion von Parathormon steigert nur beim wachsenden Huhn den Ca.-Geh. des Serums, nicht beim mausernden Huhn oder beim Hahn. — Die übrigen inkretor. Drüsen zeigten keine auffallende Veränderung; das Absinken des Gewichts der Schilddrüse zur Zeit der Legetätigkeit wurde bestätigt. (Quarterly Journ. exp. Physiol. 21. 383—92. 2/3. 1932. Aberdeen, Univ., Rowett Res. Inst. and Physiol. Dep.)

WADEHN.

Max Reiss, Hermann Druckrey und Felix Fischl, *Über energetische Grundlagen endokriner Wirkungen*. Der Stoffwechsel von Ovarien u. Uterus virgineller Ratten wurde verschiedene Zeit nach der Injektion der Tiere mit Vorderlappensexualhormon nach WARBURGS Methode untersucht. Schon ehe ein Wachstum des Ovars morpholog. festgestellt werden kann, zum Teil bereits 2 Stdn. nach der Injektion, steigen die Glykolysegeschwindigkeit u. die O₂-Aufnahme an; eine aerobe Glykolyse kann festgestellt werden. Zwischen 5 u. 48 Stdn. kann der O₂-Verbrauch 100—200% größer sein als bei Kontrollen. Trotz dieser starken Steigerung des O₂-Verbrauchs bleibt die Glykolyse unter aeroben Bedingungen bestehen u. steigt sogar auf $Q_{O_2}^{0_2} = 5,2$. Auch

die anaerobe Glykolyse steigt weiter, u. 24—48 Stdn. nach der Injektion ist der Höhepunkt der Stoffwechselveränderungen erreicht. Etwa die Hälfte des gesamten Energiebedarfs wird durch Zuckerspaltung gedeckt. Auf Grund der gestörten PASTEURSchen Rk. u. der gesteigerten Glykolyse muß der Geh. des Gewebes an Milchsäure, die ihrerseits einen Wachstumsreiz bildet, ansteigen. — Diese frühzeitige Steigerung des Stoffwechsels im Ovar unter Vorderlappensexualwrkg. könnte zu einer Schwangerschaftsschnellrk. benutzt werden. (Endokrinologie 10. 241—50. April 1932. Prag, Deutsche Univ., Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.) WADEHN.

Douglas Mc Clean, *Weitere Beobachtungen über Hodenextrakt und seine Wirkung auf die Permeabilität des Gewebes*. Toxinlsgg., denen Hodenextrakt zugefügt ist, geben bei intradermaler Zuführung schneller Ödeme u. größere Ödeme als ohne Hodenextrakt. Diese Permeabilitätssteigerung durch Hodenextrakt ist auch bei einer Haut zu beobachten, die vom Tierkörper seit mehreren Stunden abgelöst ist, so daß nervöse Einflüsse beim Zustandekommen der Permeabilitätssteigerung nicht in Frage kommen. Extrakt aus Spermatozoen löste eine gleiche Wrkg. aus. Der im Hodenextrakt vorhandene akt. Faktor wird aus wss. Lsg. mit A.-Ä. gefällt u. ist im trockenen Zustande beständig gegenüber Erhitzen auf 160° über 30 Min.; er wird durch Trypsin zerstört, von Pepsin bei $p_H = 5$ nicht angegriffen; bei p_H -Zahlen unter 5 zersetzt er sich spontan. (Journ. Pathol. Bacteriol. 34. 459—70. 1931. London, Lister Univ., Bacteriol. Dep.) WAD.

P. G. Marshall, *Über gonadotrope Hormone (rho-Faktoren). II. Versuche mit selektiver Filtration* (I. vgl. C. 1932. I. 404). Wss. Lsgg. von Vorderlappensexualhormon (rho-Faktoren) wurden durch Filter u. Ultrafilter verschiedener Feinheit filtriert u. die Aktivität des Filtrats mit der ursprünglichen Lsg. verglichen. Die Größe der Hormonpartikelchen wird zu etwa $0,3 \mu$ festgestellt u. das Molekulargewicht daraus zu 800—900 angenommen. (Quarterly Journ. exp. Physiol. 21. 315—18. 24/3. 1932. Edinburgh, Macaulay Labor.; Inst. of Animal Genet.) WADEHN.

F. Wibaut, *Behandlung von Retinitis pigmentosa mit weiblichem Hormon (Menformon)*. (Dtsch. med. Wechr. 57. 1739—41. — C. 1931. II. 1590.) WADEHN.

Arnold Loeser, *Eigenschaften und Haltbarkeit des Hypophysenvorderlappenspulvers*. Das Acetontrockenpulver des Hypophysenvorderlappens behielt seine Wirksamkeit in der Versuchszeit (1½ Jahre) unverändert bei. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 161. 730—31. 1931. Freiburg, Univ. Pharmakol. Inst.) WADEHN.

F. E. Chidester, *Fettsäuren und Kropf erzeugende Substanzen*. (Science 75. 106. 22/1. 1932.) LINSER.

Annelise Wittgenstein, *Prüfung eines Glykogentestes zum Nachweis von Thyroxin im Blute hyperthyreoidisierter Hunde*. Die Leber männlicher Mäuse wird unter Zusatz von Seesand zerrieben u. nach Zugabe von W. zentrifugiert. Im Zentrifugat erfolgt der Nachweis des Glykogens durch LUGOLSche Lsg. Das Glykogen verschwindet aus der Leber, wenn die Maus mit Thyroxin oder mit Blut von Schwangeren, Basedowikern oder hyperthyreoidisierten Hunden gespritzt wurde. Der Test ist für Thyroxin spezif. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 299—310. 15/2. 1932. Berlin, III. Med. Univ. Poliklin.) WADEHN.

Koloman Kern, *Behandlung der Hypothyreosis im Säuglingsalter mit Thyroxin „Henning“*. Thyroxin HENNING ist für die Behandlung der Säuglingshypothyreosis ein spezif. u. vollwertiges Schilddrüsenpräparat. (Med. Klinik 28. 485. 1/4. 1932. Wien, Mütter- u. Säuglingsschutz-Anst. d. „Stefanie“-Landesverbandes, X. Bez.) WAD.

P. Kallós und W. Müller, *Über den Einfluß von Thyroxin bzw. Kalilauge auf die Tuberkulinhautreaktion*. Die von LUCACER (C. 1931. I. 2354) beschriebene lokal verstärkende Wrkg. von Thyroxinlsg. auf die Tuberkulinhautrk. ist keine Wrkg. des Thyroxins, sondern die Wrkg. der $\frac{1}{100}$ -n. KOH, in der das Thyroxin gel. ist. (Klin. Wechr. 11. 504—06. 19/3. 1932. Nürnberg, Städt. Krankenh., Dermatolog. Klin.) WADEHN.

Ernst Edens, *Warnung vor Thymol und thymolhaltigen Mitteln, Mundwässern und Zahnpasten bei Kropfkranken*. Es wird eine Anzahl von Krankheitsfällen beschrieben, in denen der Gebrauch thymolhaltiger Mittel thyreotox. Zustände erzeugt oder verschlimmert haben soll. (Med. Klinik 28. 477—78. 1/4. 1932. Düsseldorf, Med. Akad., Innere Klin.) WADEHN.

Minko Dobreff, *Weitere Untersuchungen über Insulin und Magensekretion*. Die Insulinwrkg. auf den Magen ist biphas.: erst hemmend, dann fördernd. (Arch. Verdauungs-Krankh. 50. 157. Okt. 1931. Berlin, II. Med. Univ.-Klin. Charité.) WAD.

José Casas und K. Hinsberg, *Über Insulinempfindlichkeit und Sinus Caroticus*. Nach Ausschaltung der Sinus carotici entsteht beim Kaninchen eine Überempfindlich-

keit gegenüber Insulin; diese Überempfindlichkeit wird in Beziehung gesetzt zur öfter beobachteten Insulinüberempfindlichkeit bei Diabetikern. (Klin. Wehscr. **11**. 641—42. 9/4. 1932. Köln, Med. Univ. Klin. Lindenburg.) WADEHN.

T. D. Power, *Die leukopoetische Wirkung des Schwefels*. Injektion von *Sulfosin* ($1\frac{1}{2}\%$ ig. Suspension von S in Öl) ruft bei Kaninchen eine starke Leukocytenvermehrung ohne Fieber hervor, das Knochenmark zeigt eine deutliche leukoblast. Hyperplasie; die durch Sulfosininjektion vermehrten Leukocyten besitzen starke phagozytäre Fähigkeit. (Lancet **222**. 338—40. 13/2. 1932.) H. WOLFF.

Anders Kristenson, *Untersuchungen über die Elastizität des Fibrinkoagulums*. Thrombocytenhaltige u. -freie Fibrinkoagula von menschlichem Blut wurden auf ihre elast. Eig. untersucht. (Acta med. Scandinavica **77**. 351—410. 27/2. 1932. Uppsala, Akad. Krankenh.) PANTKE.

Kshitish Chandra Sen, *Sensibilisierung und Hämolyse der roten Blutkörperchen*. Vf. berichtet über Hämolyseverss. an Schaferythrocyten, die durch Taurocholal sensibilisiert waren, mit n. Serum u. anderen Stoffen als Komplementen. (Biochemical Journ. **25**. 1244—51. 1931. Cambridge, Biochem. Lab.) PANTKE.

Giuseppe Marotta, *Einfluß von Traubenzucker auf Produktion und Wirkung hämolytischer Antikörper*. Aufschwemmung der zur Immunisierung von Kaninchen benutzten Blutkörperchen in Traubenzuckerlsg. steigert den hämolyt. Titer der so erhaltenen Sera erheblich im Vergleich zur Aufschwemmung in NaCl-Lsg. Die natürlichen Hämolytine des Kaninchens werden durch Behandlung der Tiere mit Traubenzucker 3—4-mal gesteigert u. auch bei der Hämolyt. in vitro erhält man einen höheren Titer, wenn man die Blutkörperchen in Traubenzuckerlsg. anwendet. (Memoire R. Accad. Naz. Lincei **2**. Biologia Nr. 2. 5—13. 1931.) SCHNITZER.

M. R. Bonsmann, *Verhalten des kolloidosmotischen Druckes und der Eiweißfraktionen im Serum auf der Höhe der Tonephinwirkung beim Hunde*. Auf der Höhe der Diureschemmung nach Tonephin ist beim Hunde der kolloidosmot. Druck u. das Verhältnis der Eiweißfraktionen im Blutserum zu einander nicht wesentlich verändert. Die Wrkg. der Hypophysenpräparate scheint also nicht auf einer Änderung des osmot. Druckes der Eiweißkörper im Blutserum zu beruhen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **164**. 211—14. 22/1. 1932. Leipzig, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

S. De W. Ludlum, A. E. Taft und R. L. Nugent, *Die Chylomikronemulsion*. (Vgl. C. 1930. II. 2666.) Der durch Flockungs- u. Kataphoreseverss. bestimmte isoelekt. Punkt der *Chylomikronen* im menschlichen Serum liegt zwischen den Werten für Serumalbumin u. Serumglobulin (bei $pH = 4,8$ — $5,0$), die Oberflächenfilme um die Chylomikronen bestehen daher vielleicht aus einem Gemisch beider Proteine. Proteinfällungsmittel u. Alkalien, die Proteinfilme dehydratisieren oder in anderer Weise zerstören, bewirken eine Aggregation der Chylomikronen. — Die Ergebnisse bestätigen die frühere Annahme, daß die Chylomikronen von Proteinfilmen umgebene Lipoidtröpfchen sind. (Journ. physical Chem. **35**. 269—88. 1931. Gladwyne Res. Lab., Gladwyne [Penns.] u. Univ. of Pennsylvania.) KRÜGER.

S. P. Niyogi, N. Narayana und B. G. Desai, *Untersuchungen über den Nährwert von indischen pflanzlichen Lebensmitteln*. Teil III. *Der Nährwert der Linse, Lens esculenta, Moench., Kuherbse, Vigna catjang, Walp., und Aconitbohne, Phaseolus aconitifolius, Jacq.* (II. vgl. C. 1932. I. 1259.) Die Unters. wurden ähnlich wie früher durchgeführt. Angabe einer Neukonstruktion eines Fütterungskäfiges für Stoffwechselverss. an Ratten. Zahlreiche chem. Unters.-Ergebnisse werden mitgeteilt. Bzgl. der Proteine waren diejenigen von *Lens esculenta* am verdaulichsten, diejenigen von *Vigna catjang* biol. am wertvollsten, diejenigen von *Phaseolus aconitifolius* in jeder Hinsicht minderwertig. (Indian Journ. med. Res. **19**. 859—66. Jan. 1932. Bombay, Med. Coll.) SCHWABOLD.

John Gibbens, *Die Anwendungsweisen des Caseins in der Säuglingsernährung*. Gute Erfolge bei Diarrhöen der Säuglinge bei Brusternährung. (Lancet **222**. 288—89. 6/2. 1932.) H. WOLFF.

F. Maignon und M. A. Chahine, *Stickstoffbilanzen bei weißen Ratten bei einer Ernährung mit Eialbumin-Fett- bzw. Kohlehydratgemischen*. (Vgl. C. 1932. I. 967.) Durch quantitative chem. Unters. des Stickstoffstoffwechsels bei Fütterung mit Eialbumin-Fett (1:2 bzw. 1:0,5) bzw. Eialbumin-Kohlehydratgemischen (1:4 bzw. 1:1), wobei diese Futtermische weiterhin Mineralsalzmischung u. Vitamin A u. B enthielten, wurde festgestellt, daß die Fette eine günstige Einw. auf den N-Stoffwechsel ausüben

u. hinsichtlich der biolog. Proteinsynthese den Nährwert der Futterproteine verbessern. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1474—76. 28/12. 1931.) SCHWAIBOLD.

Bires Chandra Guha und **Leslie William Mapson**, *Über die Rolle gewisser Ernährungsfaktoren bei der Bildung von Erythrocyten*. Mit gemischter Kost, jedoch B₂-frei ernährte Ratten zeigen eine Verminderung der Zahl der roten Blutzellen, die durch Zugabe von autoklaviertem Hefeextrakt zu n. Höhe gebracht werden kann, nicht aber durch Kupfer, Glutaminsäure, Eisen oder alkal. Hämatin. Wachstumsstillstand bei B₂-Mangel kann daher nicht durch Mangel an Eisenzufuhr verursacht werden. Bei Mangel an Vitamin B₁ findet keine Verminderung der Zahl der roten Blutzellen statt. Die Anwesenheit eines hitzebeständigen Faktors, der die Bldg. von Erythrocyten stark anregt, wird in Rinderleber nachgewiesen. Dieser Faktor kann mit kochendem W. extrahiert u. durch Autoklavieren in alkal. Medium von Vitamin B₂ befreit werden. Die übernormale Bldg. von Erythrocyten findet auch bei Tieren statt, die durch Mangel an B₂ in schlechtem Zustande sind. Eisen, Kupfer, Glutaminsäure u. Hefe haben keine derartige Wrkg. (Biochemical Journ. 25. 1674—86. 1931. Cambridge, Biochem. Lab.) SCHWAIBOLD.

H. C. A. Lassen, *Die Bedeutung der Vitamine für den Verlauf von Infektionen*. Mangel an Vitamin A setzte bei Ratten, die oral, subcutan oder intravenös mit Paratyphusbacillen infiziert worden waren, die Resistenz gegen diese Infektion stark herab. Bei Mangel an Vitamin B war die n. Resistenz nur geringfügig herabgesetzt. Schwer racht. Ratten zeigten gegen perorale Infektion keine verminderte Resistenz. Durch 6—17 Wochen hindurch dauernder teilweiser Hungerzustand setzte die Widerstandsfähigkeit gegen Paratyphusinfektion nur sehr geringfügig (wie bei B-Mangel) herab. Es kamen bei allen Verss. einheitliches Tiermaterial u. gleichartige Infektionserreger zur Anwendung. Die Wrkg. des Mangels der verschiedenen Vitamine auf die Widerstandsfähigkeit eines Organismus gegen Infektion ist demnach sehr verschieden. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 73. 221—39. 28/1. 1932. Kopenhagen, Staatl. Seruminst.) SCHWAIBOLD.

Hans Seel, *Die biologischen Nachweismethoden der Vitamine*. I. u. II. Kennzeichnung der Vitamine A, B (B₁ u. B₂), C, D u. E. Chemie u. Vork. des Vitamin A. Nachweis des Vitamins mit der Antimontrichloridrk. u. Best. im Rattenvers. (Prophylaxe u. Therapievers.). Chemie u. Vork. der Vitamine B₁ u. B₂ u. deren Nachweis in Verss. an Tauben bzw. Ratten. — Chemie u. Vork. des Vitamin C. Der Nachweis des Vitamins im Meerschweinchenvers. Kennzeichnung des Vitamin D u. sein Nachweis im Rattenvers. (Chem.-Ztg. 56. 245—47. 266—67. 2/4. 1932. Hamburg-Eppendorf, Forschungsinst. klin. Pharmakol.) SCHWAIBOLD.

Hans v. Euler, **Harry Hellström** und **Erika Klusmann**, *Physikalisch-chemische Beobachtungen und Messungen an Carotinoiden*. I. Die kolloiden Carotinsole (vgl. KARRER, EULER u. HELLSTRÖM, C. 1932. I. 1800), von denen die β-Form Rotverschiebung der Spektralmaxima gegenüber der α-Form zeigt, zeigen Strömungsdoppelbrechung. Wie beim V₂O₅-Sol (FREUNDLICH, SCHUSTER u. ZOCHER, C. 1923. III. 470) bewirkt Rühren in den Solen Schlierenbldg., was auf nicht kugelige Molekülgestalt schließen läßt. Es werden noch einige analoge Verss. beschrieben. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. Abt. B. 10. Nr. 18. 4 Seiten. 5/12. 1931. Stockholm.) BERGMANN.

Richard J. Block, **George R. Cowgill** und **Benjamin Howard Klotz**, *Das antineuritische Vitamin*. 1. Mitt. *Die Testmethode. Anreicherung des Vitamins mit Silber unter verschiedenen Bedingungen und seine Löslichkeit in einigen Lösungsmitteln*. Die Testmethode, die wie bisher an Tauben durchgeführt wird, unterscheidet sich von den bisherigen dadurch, daß polierter Reis nicht mehr die einzige Nahrung bildet; sie kombiniert Gewichtskonstanzhaltung u. Heilung. Schon JANSEN u. DONATH (C. 1927. I. 1850) haben nämlich festgestellt, daß ihre Reisvitaminpräparate die Gewichtserhaltung von Tauben, die mit poliertem Reis gefüttert waren, nicht gewährleisten. Es müssen noch andere Stoffe zugeführt werden, die nach JANSEN u. DONATH in einem mit sd. W. extrahierten Fleischpulver vorhanden sind. Die Tauben erhalten außer letzterem (das Proteine u. das hitzebeständige Vitamin B₂ enthält, aber kein antineurit. Vitamin) die OSBORNE-MENDELSCHE Salzmischung (Journ. biol. Chemistry 32 [1917]. 309) u. Dorschlebertran in Gelatine kapseln. Als Taubeneinheit eines Vitaminpräparats wird die Menge definiert, die nach der angegebenen Methode gefütterte Tauben von 300 g Gewicht 10—14 Tage bei konstantem Körpergewicht erhält. Bei leichteren Tauben wird die gemessene Menge korrigiert nach dem von COWGILL u. KLOTZ (Amer. Journ. Physiol. 81 [1927]. 470) angegebenen Ausdruck: minimale Vitaminmenge = const X

Körpergewicht $\frac{5}{3}$. Andeutungen für die Notwendigkeit der gesonderten Zuführung des B₄- u. B₆-Faktors (READER, C. 1930. I. 2755. 1931. II. 265; CARTER, KINNERSLEY u. PETERS, C. 1931. II. 264) wurden nicht gefunden. Bei der von JANSEN u. DONATH vorgeschlagenen Methode der Vitaminfällung mit Silbernitrat u. Bariumhydroxyd zwischen $pH = 4,5$ u. $6,5$ tritt beträchtlicher Verlust an Aktivität ein. Vff. fallen zunächst bei $pH = 4$ (Schwefelsäure, Salpetersäure oder Milchsäure) mit überschüssigem l. Silbersalz (Lactat oder Nitrat) Begleitstoffe aus, dann bei $pH = 7,0$ [Alkalischnachen mit $Ba(OH)_2$ oder $NaOH$] das Vitamin. Diese Fällung wurde nach der Entfernung des Silbers untersucht, u. zwar wurde sie in bezug auf die verwendete Säure, das verwendete Ag-Salz u. die verwendete Base unter den verschiedensten Bedingungen hergestellt. Die so erhaltene Vitaminmenge lag zwischen 5 u. 50% — Einzelheiten im Original —, am günstigsten war die Kombination von Silbernitrat, $Ba(OH)_2$ u. Milchsäure für Reinigung mit geringstem Verlust an Aktivität, von Silberlactat, Milchsäure u. $NaOH$ für den größten Aktivitätszuwachs (allerdings unter beträchtlichen Verlusten). — Es werden weiter Verss. zur Reinigung durch Adsorption u. Elution beschrieben, sowie zur Darst. einer von anorgan. Salzen freien Vitaminlg. — Die Möglichkeit dazu erwies sich jedenfalls als vorhanden. Wenn aus dem vitaminhaltigen ternären Gemisch W.-A.-Tetrachlorkohlenstoff das W. durch Dest. entfernt wird — unter Ersatz des mit dem W. übergehenden Alkohols u. Tetrachlorkohlenstoffs —, so fallen die anorgan. Salze aus; das Vitamin bleibt in der fl. Phase u. kann aus ihr quantitativ wiedergewonnen werden. An Stelle von A. wurden noch folgende Alkohole untersucht: Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol, n-Butylalkohol, tert.-Butyl- u. tert.-Amylalkohol, die gleichfalls mit W. u. Tetrachlorkohlenstoff tiefsd. ternäre Gemische geben. Dem A. gleich oder ihm überlegen sind nur n-Butyl- u. Allylalkohol, von denen letzterer aber aus prakt. Gründen ausscheidet. — Die Vitaminlg., die mit A. u. CCl_4 dargestellt war, wurde in Methanol gel. u. durch Eingießen in Aceton, Allylalkohol oder Amylalkohol gefällt. Die Unters. der Verteilung des Vitamins zwischen Bodenkörper u. Lsg. zeigte, daß diese Methode zur Anreicherung des Vitamins nicht verwendbar ist. (Journ. biol. Chemistry 94. 765—82. Jan. 1932. New Haven, Yale Univ., Lab. of Physiolog. Chemistry.) BERGM.

A. Windaus, R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laqueur und F. Schultz, *Die Darstellung von kristallisiertem antineuritischen Vitamin aus Hefe*. Vorl. Mitt. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1931. 207—13. Göttingen, Univ., u. Elberfeld, I. G. FARBENIND. AKT.-GES. — C. 1932. I. 1116.) BERGMANN.

P. E. Galvão und D. M. Cardosa, *Über die Oxydationen bei der Avitaminose B und im Hungerzustand*. An Tauben bei n. Fütterung, im Hungerzustand u. in B-Avitaminose wurde der Gesamtgasstoffwechsel u. die Atmung von Muskel u. Leber, sowie deren Geh. an Glutathion bestimmt. Im Hungerzustand findet eine Abnahme aller Oxydationen statt, die unabhängig von der Avitaminose ist, bei der eine solche Abnahme nicht eintritt, wenn Futtermittel erzwungen wird. Demnach ist die Stoffwechselverminderung nicht das Wesentliche der Avitaminose. Gewebs- bzw. Gesamt-oxydationen schwanken immer im gleichen Sinn. Glutathion vermindert sich stark im Hungerzustand u. bei Avitaminose (durch geschälten Reis). Da die Oxydationsvorgänge u. die Veränderungen des Glutathiongeh. nicht parallel gehen, so wird geschlossen, daß letzterer nicht in direktem Zusammenhang mit ersteren steht. Es wird in vitro gezeigt, daß die Verminderung der Oxydationsvorgänge auf einen Mangel an oxydierbaren Substanzen zurückzuführen ist. Die Oxydationsfähigkeit der Leber ist in allen Fällen unverändert. Ihr Geh. an Glutathion ist bei n. u. avitaminot. Tieren gleich, im Hungerzustand stark vermindert. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 422—38. 15/2. 1932. São Paulo, Staat-Inst. Biolog.) SCHWABTOLD.

John R. Ross und Elizabeth Chant Robertson, *Über die Wirkung von Vitamin B-Komplex auf die Widerstandsfähigkeit von Ratten gegen enteritische Infektion*. Eine größere Anzahl von Ratten bei n. bzw. B-freier Fütterung wurden per os mit Salmonella murtioides infiziert. Von ersteren überlebten 75% die Infektion, von letzteren nur 19%. Die Zufuhr von Vitamin-B-Komplex erhöht demnach die Widerstandsfähigkeit von Ratten gegen enterit. Infektion sehr stark. (Amer. Journ. Diseases Children 43. 547—54. März 1932. Toronto, Univ., Sub-Dep. Paediatrics.) SCHWABTOLD.

Muriel Emma Bell, *Über den Blutzuckerspiegel bei Vitamin B₁-Mangel*. Ein Vergleich zwischen der HAGEDORN-JENSEN- u. der SOMOGYI-Methode (vgl. C. 1930. II. 1258) (bei letzterer Fällung mit Zinkhydroxyd) ergab bei menschlichem Blut für erstere einen 8 mg höheren Red.-Wert, bei Taubenblut waren es 16—32 mg. Bei Verwendung von Filtraten nach FOLIN-WU u. a. betrug der Wert für die gesamte red.

Substanz im Taubenblut 243 mg, für den wahren Zucker 182 mg u. für die nicht zuckerartige red. Substanz 62 mg, alles beim Hungern. Im Kramp fzustand infolge Mangels an Vitamin B_1 zeigen Tauben starke Erhöhung des Blutzuckers, während die reduzierenden nicht zuckerartigen Substanzen u. das Zellenvol. bei solchen Tauben oder Ratten keine Erhöhung zeigen. Ratten zeigten bei Mangel an Vitamin B_1 keine Erhöhung des Blutzuckers, in den letzten Stadien sogar meist ein Sinken desselben. Nach schnellem Töten zeigte das Herzblut von Ratten höhere Zuckerwerte als Blut, das kurz vorher aus der Schwanzspitze entnommen worden war. Es wird angenommen, daß die Hyperglykämie bei Tauben durch nervöse Reize verursacht ist, das Fehlen dieser Erscheinung bei der Ratte eine Folge von Erschöpfung der Glykogenvorräte ist. (Biochemical Journ. 25. 1755—68. 1931. London, Univ. College, Dep. Physiol. u. Biochem.) SCHWAIBOLD.

Robert Henry Aders Plimmer, William Henry Raymond und John Lowndes, Ernährungsversuche. XI. Vergleichende Vitamin B_1 -Werte von Lebensmitteln. Früchte und Gemüse. (X. vgl. C. 1932. I. 702.) Mit der gleichen Versuchsanordnung wie früher wurde festgestellt, daß frische Früchte u. Gemüse einen viel niedrigeren Geh. an Vitamin B_1 besitzen als Cerealien u. Hülsenfrüchte. Das Verhältnis wird bei Berücksichtigung der W.-Gehh. etwas günstiger. Die Befunde, die wie früher auf Hefe als Standardsubstanz bezogen werden, sind in Tabellen zusammengestellt. (Biochemical Journ. 25. 1788—1800. 1931. London, St. Thomas Hosp., Med. School.) SCHWAIBOLD.

Poul Schultzer, Untersuchungen über die Bestimmung von Vitamin D. Ein Vergleich zwischen den vorbeugenden und heilenden Methoden. Die angewandten Methoden (Heil- bzw. Vorbeugungsmethode) werden genau beschrieben u. die Ergebnisse durch Knochenanalysen, Röntgenunterss. u. Unters. der Kadaver festgestellt. Es wurden Parallelunterss. mit den verschiedenen Methoden durchgeführt, wobei die gleiche Lebertransorte zur Verwendung kam. Dabei ergab sich eine Überlegenheit der Vorbeugungsmethode gegenüber der Heilmethode, besonders deshalb, weil die Versuchstiere bei ersterer sich gleichmäßiger verhalten, so daß die erforderliche Tierzahl geringer ist. Knochenunterss. geben weder andersartige noch einheitlichere Ergebnisse als Röntgenunterss. oder Unterss. an den Kadavern. Auf Grund der Ergebnisse insgesamt u. einiger allgemeiner Überlegungen wird die Vorbeugungsmethode als Standardverf. empfohlen in Verb. mit Röntgenunters. oder Unters. des Kadavers zur Beurteilung der Resultate. (Biochemical Journ. 25. 1745—54. 1931. Kopenhagen, Univ., Inst. Hygiene.) SCHWAIBOLD.

U.-S. von Euler, Stoffwechselanregende Wirkung des Methylenblaus bei der Durchströmung der isolierten Hundepfote. KCN, das den n. Stoffwechsel des Präparats total hemmt, unterdrückt auch die in der Arbeit demonstrierte Stoffwechselanregung des Methylenblaus. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 796—99. 27/11. 1931. Gent, Pharmakodyn. u. therap. Lab.) OPPENHEIMER.

Karl Paschkis, Über Beziehungen des intermediären Eiweißstoffwechsels zum Kohlehydrathaushalt. Zur Physiologie und Pathologie des intermediären Aminosäurestoffwechsels. I. Mitt. Beim Menschen nimmt der Amino-N des Blutes zu nach Einnahme von Aminosäuren per os, ab nach Zuckereinnahme. — Bei Nüchternheit fällt der Amino-N des Blutes während mehrerer Stunden langsam, ebenso nach 15—20 Einheiten Insulin in ähnlichem Tempo. — Nach gleichzeitiger Einnahme von Zucker u. Aminosäuren steigt der Amino-N im Blut in der Regel weniger als nach Einnahme von Aminosäuren allein. Injiziert man zugleich Insulin, so ist der Anstieg im venösen Blut gleichfalls geringer als ohne Insulin. — Änderungen im Kohlehydrathaushalt beeinflussen also das Schicksal der Eiweißabbauprodukte. (Ztschr. ges. exp. Medizin 81. 156—68. 8/3. 1932. Wien, II. med. Univ.-Klinik.) F. MÜLLER.

Robert F. Sterner, Henry J. Bartle und B. B. Vincent Lyon, Der cholagoge Einfluß der intravenösen Injektion des dehydrocholsauren Natriums, nebst Übersicht der Literatur über den Stoffwechsel des Gallensalze. Intravenöse Injektion von Decholin (dehydrocholsaurem Na) in der Menge von 2 g als 10% ρ ig. Lsg. führt zu einer vermehrten Gallenausscheidung in das Duodenum, gemessen an dem Ausfluß aus der Duodenalsonde; es scheint sich um eine Mehrsekretion dünner Lebergalle zu handeln. Die Injektion führt in 50% der Fälle zu einer Blutdrucksenkung; sonst wurden keine wesentlichen Nebenerscheinungen beobachtet. (Amer. Journ. med. Sciences 182. 822—39. 1931. Philadelphia, Jefferson Hospit.) H. WOLFF.

Wilhelm Milbradt, Der Einfluß des Leberextraktes auf den Leberstoffwechsel. Hepatrat regt den Stoffwechsel der Leber an, nachgewiesen an Zunahme der Fähigkeit, den Zuckerspiegel des Blutes nach Insulin hochzuhalten. — Die Ausscheidung von

Aminosäuren war unter Hepatratwrkg. geringer als nach Gelatinebelastung allein. — Ein Präparat aus Magensubstanz, *Mukotrat*, wirkte nicht so. — Der *Glutathion*geh. der Leber stieg bei Mäusen nach Hepatrateinspritzungen gegenüber der Norm deutlich an, nach Mukotratgaben nicht. (Ztschr. ges. exp. Med. **81**. 256—67. 8/3. 1932. Jena, Hautklinik d. Univ.) F. MÜLLER.

D. Michail und P. Vancea, *Über die glykolytischen Fähigkeiten der Linse*. Die mit Kapsel versehene Augenlinse baut in vitro *Glucose* ab u. zwar fast in der Größenordnung wie Pankreas, Niere, Lunge u. Hoden. (Compt. rend. Soc. Biol. **109**. 317—18. 5/2. 1932. Cluj, Ophthalmol. Klin.) OPPENHEIMER.

Ch. L. Gemmill, *Über den Tätigkeitsstoffwechsel in kohlenhydratarmen Kaltblütermuskeln*. (Vgl. OCHOA, C. **1931**. I. 962.) Die isometr. Koeff. der Milchsäureldg. (Froschsartorien) sind bei durch Insulinkrämpfe der Tiere herabgedrücktem Kohlenhydratgeh. der Muskeln nicht wesentlich größer als bei n. Tieren. Nur bei sehr niedrigem Kohlenhydratgeh. (ca. 0,1%) kann Arbeit ohne entsprechende Milchsäureldg. geleistet werden, ohne daß der Phosphagenzerfall scheinbar gesteigert ist. Der respirator. Quotient war bei kohlehydratarmen Muskeln im Durchschnitt 0,95 gegenüber 0,98 bei n. Muskeln. Eine wesentliche Fettoxydation scheint also nicht stattzufinden. (Biochem. Ztschr. **246**. 319—31. 30/3. 1932. Heidelberg, Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.) LOHMANN.

Gert Kraft, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten des Lactacidogens bei der Muskelarbeit*. Frühere Verss. von WILHELMI (C. **1932**. I. 414) werden bestätigt, wonach bei ermüdender Reizung isolierter Froschmuskeln im Sommer eine Zunahme, im Winter eine Abnahme des *Lactacidogens* stattfindet. Dieses Verh. wird mit dem höheren Glykogengeh. der Muskeln im Sommer u. dem niederen im Winter in Zusammenhang gebracht. Am lebenden Frosch kommt es nach 10—20 Min. langer Reizung ebenfalls zu einer *Lactacidogen*zunahme, bei längerer Reizung mit dem Sinken des Milchsäuregeh. zu einer Abnahme. Hierbei wurde beobachtet, daß nach 10—20 Min. der gereizte *Gastrocnemius* hart wird u. wenig Spannung entwickelt, bei fortgesetzter Reizung aber eine Erholung eintritt. Vf. nimmt an, daß bei Milchsäureanhäufung der *Lactacidogen*stoffwechsel im Sinne einer Synthese beeinflußt wird, u. so die zur Kontraktion des Muskels nötige Spaltung des *Lactacidogens* ausbleibt, wodurch die Ermüdungserscheinungen auftreten. (Ztschr. physiol. Chem. **206**. 155—67. 2/4. 1932. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) LOHMANN.

E. Ernst (unter Mitwrkg. von **K. Czimber**), *Die Bindungsart des Wassers im Muskel*. Getrocknete Muskulatur nimmt W. unter Volumverminderung auf, also teilweise durch Quellung. Da auch im frischen Muskel ein Teil des W. als Quellungswasser vorliegt, andererseits aber die gemessene Dampfdruckerniedrigung seinem Geh. an Krystalloiden entspricht, folgt, daß diese Krystalloide teilweise nicht frei diffusibel sein können. Die von HILL sowie MEYERHOF gefundene Dampfdruckerniedrigung eines ermüdeten Muskels, die höher war als sich aus den bisher bekannten Spaltprodd. berechnen ließ, wird durch die gesteigerte Quellbarkeit erklärt, die durch die Spaltprodd. (Milchsäure) verursacht wird. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **228**. 683—89. 13/11. 1931. Pécs [Ungarn], Pharmakol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

E. Ernst und I. Takács, *Über die Rolle von Kalium, Phosphat und Milchsäure bei der Muskelkontraktion*. Im Muskel sind indiffusible K- u. PO_4 -Verbb. vorhanden (sehr wahrscheinlich in den anisotropen Fibrillenabschnitten, den „Verkürzungsarten“), aus welchen bei der Reizung eine Neubldg. von Ionen stattfindet. Unter physiolog. Bedingungen werden diese Ionen nicht abgegeben. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **228**. 690—99. 13/11. 1931. Pécs [Ungarn], Pharmakol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

E. Ernst, *Spezifische Funktion und Stoffwechsel des Muskels*. (Mit einem Anhang über die osmotische Theorie der Kontraktion.) (Unter Mitwrkg. von **I. Fricker**.) Bei passiver Inanspruchnahme des Muskels (Dehnung) wird mehr Milchsäure gebildet als im nichtgedehnten Muskel. Die Milchsäureldg. ist nicht als Teilvorgang der spezif. Funktion bei der Muskel-tätigkeit anzusehen, sondern als eine reine Stoffwechselferscheinung. — Über die osmot. Theorie der Muskelkontraktion wird in einem Anhang ausgeführt, daß in den anisotropen Fibrillenabschnitten des Muskels auf einen Reiz hin eine Neubldg. von Ionen (aus K- u. PO_4 -Verbb.) stattfindet; durch die so entstandene Druckdifferenz wird durch die semipermeable Membran der Fibrillen W. in diese hineingetrieben. Bei der Erschlaffung findet eine Umkehr des Kontraktionsvorganges, eine Rekombination der neu entstandenen Ionen statt, wodurch das W. aus den anisotropen Fibrillenabschnitten wieder herausdiffundiert. Die Erschlaffung des Muskels ist also

ebenfalls ein akt. Vorgang. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 228. 700—09. 13/11. 1931. Pécs [Ungarn], Pharmakol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Fritz Nothmann, *Beiträge zur Kenntnis der Acetylcholin kontraktur*. Bei der Acetylcholin kontraktur handelt es sich nicht um denselben Verkürzungsmechanismus wie bei der n. tetan. Kontraktur. Die Acetylcholin kontraktur ist nur mit einem untermaximalen Tetanus vergleichbar, dessen Verkürzungshöhe der des Acetylcholins annähernd gleichwertig ist. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 588—93. 21/3. 1932. Breslau, Physiol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Joachim von Ledebur, *Über die Atmung bei der Acetylcholin kontraktur isolierter Kaltblütermuskeln*. Acetylcholin bewirkt bei den Kopftraktoeren der Schildkröte oder dem Sartorius vom Frosch eine starke Steigerung des O₂-Verbrauchs u. der CO₂-Abgabe. Dies erfolgt bereits in sehr großen Verdd., 1:320000 bzw. 1:100000. Die Atmungssteigerung geht parallel der durch das Acetylcholin bewirkten Muskelverkürzung. Acetylcholin wirkt nicht direkt auf die Atmungsprozesse. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 390—401. 15/2. 1932. Breslau, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

O. Meyerhof, W. Möhle und W. Schulz, *Über die Reaktionsänderung des Muskels im Zusammenhang mit Spannungsentwicklung und chemischem Umsatz*. Vergleich der bei der Muskeltätigkeit unter verschiedenen CO₂-Drucken auftretenden Rk.-Änderung mit der Spannungsleistung. Bei n. Muskeln ergab sich in der ersten (Alkalisierungs-) Periode eine größere Alkalisierung, als sich aus dem zerfallenen Phosphagen berechnen läßt, während in der zweiten (Säuerungs-) Periode Milchsäurebdg. u. CO₂-Abgabe ziemlich gut übereinstimmen. Bei jodessigsäurevergifteten Muskeln, bei denen es infolge des Ausbleibens der Milchsäurebdg. nur zu einer Alkalisierung kommt, ist diese im allgemeinen nur wenig größer als berechnet. Hier kann die Messung der CO₂-Aufnahme (Alkalisierung) nur bis zum Eintritt der Starre vorgenommen werden. — Muskelgewebe ist unter einem gegebenen CO₂-Druck nicht mit einer Ringerlsg. von gleichem HCO₃⁻-Geh. isohydr. Die Abweichung von der HASSELBALCHSchen Gleichung muß auf Änderung des *pk'*CO₂-Wertes durch die vorhandenen Puffersubstanzen (Phosphate u. Eiweiß) bezogen werden. Bei jodessigsäurestarren Muskeln erfolgt nun eine Herausdiffusion der Puffersubstanzen in die umgebende Lsg., wodurch die *c_H* vergrößert, also CO₂ aufgenommen wird. Das Verh. des Muskelgewebes ließ sich durch ein Modell aus 8 Teilen Gänseserum u. 2 Teilen 1/2-mol. Phosphat (*p_H* = 6,85) nachahmen. Wesentlich ist die CO₂-Aufnahme beim Verdünnen des Modells bzw. der jodessigsäurestarren Muskulatur mit einer Ringerbicarbonatlsg. von gleichem CO₂-Druck. (Biochem. Ztschr. 246. 285—318. 30/3. 1932. Heidelberg, Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.) LOHMANN.

E. van Leersum, *Über die Entstehung der Phosphatsteine in der Blase*. Bei zahlreichen Unters. von Ratten wurde beobachtet, daß n. (A-reich) ernährte Ratten nie Blasensteine aufwiesen, während von 645 unter A-Mangel leidenden Tieren 197 Steinbdg. zeigten. Diese bestanden meist aus Calciumphosphat oder phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, bisweilen mit etwas Calciumoxalat gemischt (letzteres hauptsächlich bei Rachitiskost nach MC COLLUM). Als Herkunft bzw. Anlaß zur Bldg. der Steine wird eine degenerative Verkalkung der Wandungen der Nierentubuli angesehen. Diese Kalkteile werden von der Niere ausgeschieden u. geben als Fremdkörper in der Blase Anlaß zur Steinbdg., besonders da der ursprünglich saure Urin bei A-Mangel anfängt alkal. zu werden. (Ztschr. Ernährung 1. 316—19. Okt. 1931. Amsterdam, Niederland. Inst. f. Volksernährung.) SCHWAIBOLD.

C. A. Elvehjem, *Der relative Wert von anorganischem und organischem Eisen bei der Hämoglobinbildung*. Bei der Ernährungsanämie von Ratten sind, bei Abwesenheit von Cu, organ. u. anorgan. Fe gleichmäßig therapeut. unwirksam. Bei Ggw. von Cu bewirkt organ. Fe eine gewisse Besserung der Anämie, die aber niemals so groß ist, als wenn man als Fe-Quelle FeCl₃ nimmt. Die Analyse der Lebern der Vers.-Tiere zeigt als Ursache hierfür, daß die geringe Wrkg. von organ. Fe (Hämatin) der mangelnden Assimilationsfähigkeit der Leber für derartig gebundenes Fe zuzuschreiben ist. (Journ. Amer. med. Assoc. 98. 1047—50. 26/3. 1932. Madison Wis. Univ. of Wisconsin.) REUTER.

Sakae Aoki, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Chlorophyll auf die Hämoglobinbildung*. Chlorophyllzufuhr übt bei n. Kaninchen keinen Einfluß auf die Erythrocytenzahl u. den Hämoglobingeh. des Blutes, bei anäm. Tieren bewirkt Chlorophyll eine prompte Erhöhung des Hämoglobinwertes. (Sei-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 5. 1. 1931. Tokio, Jikeikwai Med. College, Departm. of Pharm.) H. WOLFF.

W. R. G. Atkins, *Beobachtungen der Strahlung von Quecksilberdampf Lampen und der Sonne mittels photoelektrischer Messungen; die Effekte dieser Strahlungen auf die Haut.* Um die Brauchbarkeit von Hg-Lampen für medizin. Zwecke zu untersuchen, wird die Strahlung der Hg-Lampen mit Photozelle, Neonlampe u. auch visuell mit dem Fluoreszenzspektroskop von BECK untersucht. Eine neue Hg-Lampe erzeugt auf der Haut in 61 cm Entfernung nach 1 Min. leichtes, nach 2 Min. starkes Erythem. Mittagliches Sonnenlicht (93 000 Kerzen) hat leichten Effekt nach 10 Min. u. erzeugt nach 30 Min. Erythem. Selbst an Hochsommertagen ist direkte Ultraviolettstrahlung von der Sonne nicht viel wirksamer als das gesamte diffuse Tageslicht. (Scient. Proceed. Roy. Dublin Soc. 20. 49—64. 1931.)

LORENZ.

A. Held, *Die Resorption von kolloidalem Thorium (Thorotrast) aus der Bauchhöhle.* Thoriumdioxysol verteilt sich beim Kaninchen nach Injektion in die Bauchhöhle am ersten Tage auf der Oberfläche der Därme, sammelt sich dann unter dem Zwerchfell, tritt von dort in die Lymphbahnen ein. Auch die Lymphbahnen der vorderen Brustwand sind beteiligt. — Es erfolgt also nicht wie bei anderen Kolloiden Resorption von der gesamten Oberfläche des Bauchfells aus. (Ztschr. ges. exp. Medizin 80. 819—22. 12/2. 1932. Köln, Med. Univ. Klinik.)

F. MÜLLER.

David I. Macht und Helen M. Cook, *Pharmakologie und Toxikologie des Monohydroxymercuridijodresorcinsulfonphthaleins.* Eine eingehende toxikolog. u. pharmakolog. Unters. des Merodiceins (Monohydroxymercuridijodresorcinsulfonphthalein) wurde vorgenommen. Die Toxizität wurde an Pflanzen (Setzlinge von *Lupinus albus*), *Paramecium caudatum*, Froschlaven (*R. sylvatica*), Goldfischen (*Carassius aureus*), Mäusen, Ratten (*Mus norvegicus*), Meerschweinchen, Katzen, Hunden u. an Kaninchen studiert. Bei intravenöser Injektion ist die minimale letale Dose bei den höheren Tieren (Hunde, Katzen, Kaninchen) in keinem Falle niedriger als 10 mg/kg. Der Tod wird durch degenerative Veränderungen in der Niere verursacht. Merodicein ist in größeren Einzeldosen u. in kleinen Dosen auch über längere Zeit, peroral oder durch Magensonde verabreicht, sehr wenig giftig, da im Darm nur der kleinere Teil absorbiert, der größere Teil dagegen im Kot wieder ausgeschieden wird. Das pharmakolog. Verh. des Merodiceins wurde untersucht an der Einw. auf Kreislauf [Katze, Frosch (*R. clamata*), Schildkröte], Atmung (Hund, Katze), Magen-Darmkanal (Hund, Katze, Kaninchen, Ratte), Niere (Kaninchen) u. auf isolierte Organe u. Gewebe (besonders Organe mit glatter Muskulatur wie: Darm (Katze), Uterus (Katze, Ratte, Meerschweinchen), Blase (Katze), Samenleiter (Opossum [*Didelphys virginiana*], Ratte); aber auch auf Skelettmuskeln u. Nerven [Nerven-Muskelpräparat vom Frosch (*R. pipiens*)]. Merodicein ist zwar stark antisept., aber nicht allzu tox. Von den untersuchten Organen wurden am stärksten Darm u. Niere geschädigt. Sehr große Dosen, 200 mg/kg, haben eine abführende Wrkg. Diese pharmacodynam. Wrkg. hat große Ähnlichkeit mit einer Salzpurgation. Außerdem wurde die Absorption u. Ausscheidung genauer untersucht. Zum Schluß wurde das bakteriolog. Verh. gegen *Staphylococcus aureus* u. *Bacillus typhosus* studiert. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 43. 571—605. Nov. 1931. Baltimore, Maryland, Pharmacol. Res. Labor., Hynson, Westcott u. Dunning, Incorp.)

MAHN.

John A. Aeschlimann und Marc Reinert, *Die pharmakologische Wirkung einiger Analoga des Physostigmins.* Folgende Verbb., besonders Carbaminsäureester des Phenols wurden auf ihre physostigminähnliche Wrkg. untersucht: Methylcarbaminsäureester des Phenols, des 2-Nitrophenols, Trimethylphenylammoniumchlorid, 3-Oxyphenyltrimethylammoniumjodid, 3-Acetoxyphenyltrimethylammoniummethylsulfat, 3-Äthylcarboxydimethylaminophenolhydrochlorid, 3-Äthylcarboxyphenyltrimethylammoniumjodid, *m*-Dimethylaminophenoxyacetmethylamidmethylsulfat, Bis-(3-dimethylaminophenyl)-carbonathydrochlorid, Bis-(3-Trimethylphenylammonium)-carbonatdimethylsulfat, Carbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniumsulfats, Methylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylaminhydrochlorids, des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, des 3-Oxyphenyldimethyläthylammoniumbromids, des *m*-Oxyphenyldiäthylaminhydrochlorids, des Oxyphenylmethyläthylammoniumjodids, des *p*-Oxyphenyltrimethylammoniumjodids, des 8-Oxychinolinmethyljodids, Allylcarbaminsäureester des *m*-Oxyphenyldimethylaminhydrochlorids, des *m*-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Äthylcarbaminsäureester des *m*-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Benzylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyldimethylaminhydrochlorids, des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Phenylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyldimethylaminhydrochlorids, des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Phenylhydrazinamcisensäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniumjodids, Methylcarbaminsäureester des 4-Oxyphenyldiäthyl-

aminoäthylmethylaminhydrochlorids, des α -3-Oxyphenyläthylmethylaminhydrochlorids (*Myotin*), des α -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthylmethylaminhydrochlorids, des α -(3-Oxy-4-methoxyphenyl)-äthylmethylaminhydrochlorids, des α -(3-Oxy-4-methoxyphenyl)-äthyltrimethylammoniumjodids, Dimethylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyläthylmethylamin-tartrats, des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Diäthylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Diallylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniumjodids, Pentamethylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Methylphenylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats, Dimethylcarbaminsäureester des 8-Oxychinolinhydrochlorids, des 8-Oxymethylchinoliniummethylsulfats, des 2-Oxybenzyläthylamins, des 2-Oxybenzylmethyläthylammoniumjodids, des Hordeninhydrochlorids, des Hordeninmethyljodids, Methylcarbaminsäureester des Harmolhydrochlorids, Physostigmin u. Physostigminmethyljodid. Die Toxizität wurde nach intravenöser u. peroraler Verabreichung an Mäusen ermittelt. Die myot. Wrkg. wurde an Katzen beobachtet. Die Wrkg. auf den Dünndarm wurde sowohl an isolierten Kaninchenhindarm, wie am Darm in situ studiert. Ferner wurde die Einw. aufs Froschherz (*R. esculenta*), auf Blutdruck u. Atmung beim Kaninchen untersucht. Verschiedene der untersuchten Verbb., die keine Carbaminsäureestergruppe u. keine bas. Gruppe in direkter oder indirekter Bindung am Phenylkern besitzen, sind unwirksam. Stark ist die Physostigminwrkg. der Methyl-, Dimethyl-, Allyl-, Benzyl- u. Methylphenylcarbaminsäureester, schwach der Äthyl- u. Phenylverb. dieser Reihe, während die Diäthyl- u. Diallylverb. überhaupt wirkungslos sind. Die Lsgg. der disubstituierten Carbaminsäureester sind im Gegensatz zu denen der monosubstituierten Verbb. stabil. Während die quaternären Salze der arom. Basen aktiver waren als die Hydrochloride der entsprechenden tertiären Basen, war dieser Wirkungsunterschied zwischen quaternären u. tertiären Verbb. nur gering oder umgekehrt, wenn die bas. Gruppe in der Seitenkette saß. Besonders eingehend wurden die Dimethyl- u. Methylphenylcarbaminsäureester des 3-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfats untersucht. Die stimulierende Wrkg. auf die Darmperistaltik ist etwa so stark wie die des Physostigmis. Bei allen 3 Verbb. kann die Wrkg. am isolierten Darm durch Atropin paralysiert werden. Die myot. Wrkg. des Dimethylcarbaminsäureesters ist etwa so stark wie die des Physostigmis, die des Methylphenylcarbaminsäureesters ist schwächer. Am isolierten Froschherzen wirken alle 3 Verbb. negativ inotrop. Im Gegensatz zum Physostigmin u. zum Dimethylcarbaminsäureester wirkt Curare auf die Wrkg. des Methylphenylcarbaminsäureesters nicht antagonistisch. Die Symptome, die tox. Dosen der beiden synthet. Ester erzeugen, sind den Symptomen ähnlich, die Physostigmin auslöst. (*Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics* 43. 413—44. Nov. 1931. Basel, „Roche“ Chem. u. Pharmakolog. Lab.)

MAHN.

H. Seel und G. Creuzberg, Vergleichende Untersuchungen über die Beeinflussung des Purinhaushaltes durch Arzneimittel. Beobachtungen an n. u. gichtkranken Menschen ergaben nach Eingabe von *Atophan*, *Santonin* oder *Uricedin* Abnahme der Harnsäure im Blut, Zunahme der Harnsäureausscheidung im Harn. Die Allantoinausscheidung wurde nur durch *Atophan* gesteigert, durch *Uricedin* gehemmt, durch *Santonin* nicht beeinflusst. Die Rk. des Harns wurde nach *Atophan* saurer, nach *Santonin* wenig, nach *Uricedin* stark alkal. — Bei Kaninchen erzeugt *Atophan* Abnahme der Allantoinausscheidung, ohne daß die Harnsäureausscheidung sich ändert. *Santonin* bewirkt geringe Zunahme von Harnsäure, Allantoin u. Menge des Harns. *Uricedin* steigert die Ausscheidung der Harnsäure u. hemmt die des Allantoins. Bei allen dreien stieg der Harnsäurespiegel des Blutes vorübergehend ein wenig, also ganz anders als beim Menschen. (*Ztschr. ges. exp. Medizin* 80. 806—18. 12/2. 1932. Hamburg-Eppendorf, Forsch.-Inst. f. klin. Pharmakol.)

F. MÜLLER.

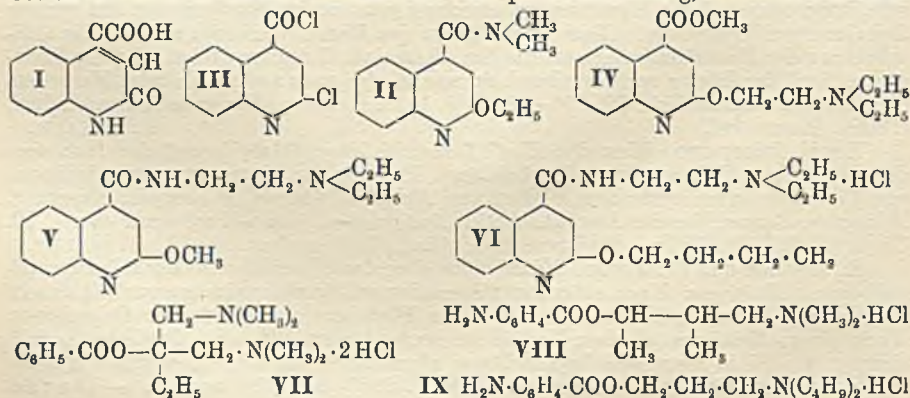
Benji Takeyama, Über den Einfluß verschiedener Alkaloide auf das Wachstum des Gewebes von Hühnerembryo (Gewebekultur). Prüfung der Wachstumsgeschwindigkeit von Gewebekulturen unter dem Einfluß von *Morphin*, *Atropin*, *Pilocarpin*, *Strychnin*, *Adrenalin*, *Curare*, *Cocain*, *Eserin*, *Nicotin*, *Acetylcholin*. (*Sei-I-Kwai med. Journ.* 50. Nr. 4. 1—2. 1931. Tokio, Jikeikwai med. Akad., bakter. Inst.)

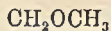
H. WOLFF.

A. Leulier und M. Juvin, Mitteilungen über das Wismutderivat des thiopropanol-sulfosauren Natriums. Nach subcutaner Injektion an Meerschweinchen verläßt das Bi innerhalb 48 Stdn. im Urin u. besonders den Fäces gut zur Hälfte den Organismus. Nach einem Zeitraum gleicher Verteilung beobachteten Vff. eine deutliche Lokalisierung des Bi in einzelnen Organen, vor allem Leber u. Nieren, womit die Feststellungen von FABRE u. PICON (*C.* 1929. I. 2076) bestätigt werden. — Darst.

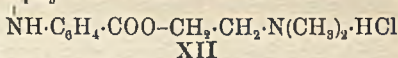
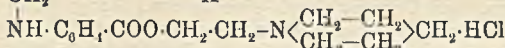
Epichlorhydrin wird mit NaHSO_3 umgesetzt u. das Sulfosäurederiv. mit NaHS in Rk. gebracht. Durch Umsatz des entstehenden sulfurierten Mercaptanderiv. mit Wismuthydroxyd entsteht ein Prod., welches nach Analysen folgender Formel zu entsprechen scheint: $\text{Bi} \equiv [\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}]_3$. Gelbe, amorphe Substanz, ll. in W. u. A. (95% ig.), völlige Lsg. in 1 Teil dest. W. von 15°, wss. Lsg. ist nicht beständig, in etwa 48 Stdn. bildet sich zunächst eine Trübung, dann ein schwarzer anhaftender Nd. NH_4HS erzeugt schwarzen, Aubyreagens orangefarbenen Nd. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 14. 527—31. 16/12. 1931.) GANZLIN.

Karl Miescher, Studien über Lokalanästhetica. Vf. berichtet über die Auffindung des Percains (VI): Oxindol, das sich vom Acetanilid durch Ringschluß ableitet, hat keine antipyret. Eigg., jedoch lähmt es das Rückenmark. Auch kein Oxindolderiv. übertraf die Muttersubstanz. Dem Ringhomologen des Oxindols, dem Carbostyryl, fehlt ebenso wie seinem Dihydroderiv. die Oxindolwrkg.; beide zeigen narkot. Wrkgg. Letztere erscheinen gesteigert bei der Carbostyrylcarbonsäure (I), die aus N-Acetylisatin über die Acetylisatinsäure in der üblichen Weise zugänglich ist. Während der Ester von I mit Alkylaminen nicht in Rk. zu bringen war, erlaubte das aus I mit PCl_5 erhaltliche α -Chlorchinolin- γ -carbonsäurechlorid (III) alle gewünschten Synthesen; mit Aminen gibt es Säureamide, die ein reaktionsfähiges α -Chlor besitzen, das durch partielle Hydrolyse entfernt werden kann, aber auch mit Alkoholen u. Phenolen sich umsetzen läßt. α -Äthoxychinolin- γ -carbonsäuredimethylamid (II) zeigte sich als das bisher wirksamste Antipyretikum. Die Verbb. dieses Typs sind in W. unl., mit Säuren geben sie zwar Salze, die aber sauer reagieren. Es wurden daher basischere Derivv. dargestellt: Durch Umsetzung der α -Halogenchinolin- γ -carbonsäureamide mit Aminen oder Aminoalkoholaten; durch Einw. von 2 Moll. Alkoholat auf α -Chlorchinolin- γ -carbonsäurechlorid (III) u. anschließende Umsetzung mit einem Aminoalkohol, der den Alkohol an der Estergruppe verdrängt. Diäthylaminoäthanol reagiert mit III n. an der Säurechloridgruppe, aber anschließende Behandlung mit Na-Methylat führt unter Umlagerung zum α -(Diäthylaminoäthyl)-chinolin- γ -carbonsäuremethylester (IV), der auch aus α -Halogen- γ -chinolincarbonsäuremethylester u. Diäthylaminoäthanolnatrium entsteht. Aus III erhält man beim Behandeln mit asymm. Diäthyläthylendiamin, dann methylalkoh. Kalilauge α -Methoxy- γ -chinolincarbonsäurediäthyläthylendiamid (V), das auch aus der III entsprechenden Dimethoxyverb. mit asymm. Diäthyläthylendiamin erhalten wird. Verb. V u. die Äthylverb. haben zwar noch relativ geringe anästhesierende Wrkg. (Prüfung der Lsg. 1:1000 am Kaninchenauge), aber die Verlängerung der Kette im Butylkörper bewirkt eine maximale Anästhesiedauer (2 Stdn., Cocain 10 Min.), die bei den höheren Homologen wieder sinkt; auch Cyclohexyl- u. Benzylverb. haben beträchtliche Wrkg. Percain ist das Chlorhydrat des α -Butoxychinolin- γ -carbonsäurediäthyläthylendiamids (VI). Es bildet Blätter vom F. 97—98° (Sinterung ab 90°), u. löst sich in 0,5 Teilen W.; auch in w. Bzl. ist es ll. Die Percainbase hat F. 64—65° u. ist in Lipoiden gut l. Percainlsgg. in W. zeigen, besonders unter der Analysenlampe, schwach bläuliche Fluorescenz, wodurch der Stoff noch in einer Verdünnung von 1:10⁷ nachgewiesen werden kann. Die eben noch wirksame Grenzkonz. ist 1:120 000 (bei Cocain 1:10 000, Novocain 1:2000). Die gegenüber Cocain u. Novocain erhöhte Toxizität ist ohne prakt. Bedeutung, da sie in den wirk-

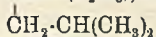
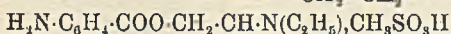




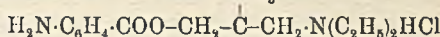
X



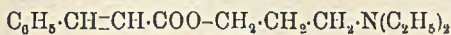
XII



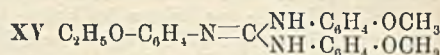
XI



XIII



XIV



samen Dosen noch nicht merkbar ist. Percain zeigt präthrahierte Wrkg. u. ist besonders wichtig bei der Oberflächenanästhesie der Schleimhäute.

Vf. behandelt anschließend die Zusammenhänge zwischen lokalanästhet. Wrkg. u. Konst. Es werden tabellar. zusammengestellt aus der aliphath., aromath. u. heterocycl. Reihe die nichtbas. u. die bas. Lokalanästhetica, unter letzteren die Amine, Aminoalkohole, Aminoalkyläther, Aminoketone, Säurederivv. (Ester neutraler Alkohole, Ester von Amino- u. Hydroxylaminoalkoholen, Amide, Amidine, Guanidine). In der aliphath. Reihe ergibt sich (für Einzelheiten s. das Original) die anästhiophore Wrkg. von negativen Gruppen (Chlor, Alkyl) in Verb. mit O-haltigen Resten u. von höheren KW-stoffresten in Verb. mit der OH- oder der NH₂-Gruppe. — In der aromath. Reihe ist bemerkenswert, daß fast alle bisher chirurg. verwendeten Lokalanästhetica Benzoe- u. Aminobenzoesäureester von Aminoalkoholen waren [außer den klass. Substanzen Cocain, Tropacocain, Eucain, Stovain, Novocain u. Psicain auch Alypin (VII), Tutocain (VIII), Butyn (IX), Dolantin (X), Panthesin (XI), Pantocain (XII) u. das ganz neue Larocain (XIII)]. Hier ist offenbar die Benzoylgruppe der Träger der Wirksamkeit, u. zwar muß, wie PYMAN (Journ. chem. Soc., London 111 [1917]. 167. 1103) gezeigt hat, Estergruppe u. Kern direkt verknüpft sein. Derselbe „negativierende“ Einfluß von Substituenten ist auch der Grund für die Wirkungssteigerung des Novocains durch Kernhalogenierung u. der Grund für die Wirksamkeit des Apothosins (XIV), dessen Dihydroderiv. wirkungslos ist. Doch scheint auch die Größe der sauren Komponente eine Rolle zu spielen (vgl. z. B. CANO u. RAMEDO, C. 1921. III. 796). So wie im Anästhesin (p-Aminobenzoesäureäthylester) auch die Aminogruppe im Kern der sauren Komponente (nicht in der alkal.) wirksam ist, muß auch in α-phenylierten Ketonen, deren Wirksamkeit von MANNICH entdeckt worden ist, nicht die bas. Gruppe in der Seitenkette stehen — auch o-Aminoalderophenon ist ein Anästheticum. Ähnliche Verhältnisse werden in der heterocycl. Reihe besprochen. Als wirkungssteigernde Maßnahmen sind verwendbar Einführung höherer Alkyle als Seitenketten, Anhäufung von aromath. u. heterocycl. Ringen, Alkoxylierung, Einführung von bas. Substituenten, bei Basen alle die Rkk., die die Basizität herabsetzen — natürlich nur so weit, daß neutrale Salze dargestellt werden können. — Weiterhin werden die Beziehungen zwischen lokalanästhet. Wrkg. u. Oberflächenspannung behandelt. 1^o/₁₀ig. Percainlsg. steigerte die Tropfenzahl des W. in dem verwendeten Stalagmometer von 53 auf 76, es muß sich also an Zellen — ganz im Sinne der bekannten TRAUBESCHEN Theorie — leicht adsorbieren lassen. Dasselbe tritt auch in bicarbonatalkal. Medium ein, das den physiolog. Verhältnissen ähnlicher ist. Die Wrkg. auf die Oberflächenspannung kann jedoch nicht den einzigen Wirkungsmechanismus ausmachen, da sie ohne Zusatz von Bicarbonat regelmäßig bis zur Heptyl- u. Octylverb. ansteigt, während die lokalanästhet. Wrkg. ja beim Butylkörper ein Maximum hat. Bei Zusatz von Bicarbonat findet ein Ansteigen, Abfallen u. schließlich wieder Ansteigen der Tropfenzahl statt (die umgekehrt proportional ist der Oberflächenspannung). Es dürfte die geringere Wrkg. der höheren Homologen auf die infolge der Größe verringerte Diffusionsfähigkeit in die Nervenzellen zurückzuführen sein. — Endlich werden Beziehungen zwischen Menge u. Wrkg. von Arzneimitteln wiedergegeben, u. zwar wird die Gültigkeit des WEBER-FECHNER-SCHEN logarithm. Reizgesetzes geprüft. Es wurde festgestellt, daß bei geometr. Änderung der chem. Reizgröße auch die Wirkungsfolge annähernd eine geometr. Änderung erfährt („bilogarithm. Reizgesetz“). Auch hier gilt das Schwellenwertgesetz, denn entgegen der strengen mathemat. Theorie entsprechen nicht auch äußerst kleinen Dosen noch merkliche Wrkgg. Die einfachste Funktion, die die Verhältnisse darstellt, ist die Gleichung einer Kettenlinie; sie ist physikal. als die Resultante zweier entgegengesetzter

Prozesse (hier Zuführung u. Wegführung des Arzneistoffs vom Gewebe) zu deuten, u. hat, wenn beide Prozesse nicht gleich schnell sind, die allgemeine Form $y = m/2 (a_1^{2x} + a_2^{-2x})$. Es konnte gezeigt werden, daß Percain durch eine symm., Acoin (XV) durch eine asymm. Kurve wiedergegeben wird, wobei aber noch eine einfache, bzw. doppelte Verschiebung des Koordinatensystems nötig wurde — so daß die definitive Formel 5 Konstanten enthält. Es ist bemerkenswert, daß die zweikonstantige bilogarithm. Formel beim Acoin sehr gut u. auch beim Percain recht angenähert den Tatsachen entspricht; doch ist die Kettenformel bei kleinen Konz. stets genauer. Beide Formeln versagen bei den hohen Konz., bei denen Gewebsschädigung eintritt, wie auch für die Physiologie des Helms bei hohen Lichtintensitäten das WEBER-FECHNERSche Gesetz ungültig wird. (Helv. chim. Acta 15. 163—90. 1/2. 1932. Basel, Wissenschaftl.-pharmazeut. Lab. d. Ciba.)

BERGMANN.

Ad. Pfeleiderer, *Explosion bei Chloroform-Äther-Sauerstoffnarkose*. Die Ursache der Explosion blieb ungeklärt. Zur Vermeidung von Explosionen muß jede ölige Verunreinigung des Narkoseapp. ausgeschaltet sein, alle Teile desselben sollen leitend miteinander verbunden sein, um Funkenentladung bei entstehenden elektr. Spannungen unmöglich zu machen; aus demselben Grunde müssen alle im Operationsraum getragenen Gummischuhe elektr. leitend sein. (Schmerz, Narkose, Anaesthetie 4. 145—49. 1931. Tübingen, Univ.-Frauenklinik.)

H. WOLFF.

George W. Stavraký, *Amytal-effekt auf das autonome Nervensystem, gemessen an der Wirkung auf die Speicheldrüsen*. Amytal unterdrückt die Cholin- bzw. Acetylcholinwrkg. bei Chordareizung. Die Pilocarpin-Rk. bleibt erhalten, u. unterschwellige Physostigmin-dosen stellen die Funktion des parasympath. Sekretionsnerven bei Amytal-lähmung wieder her. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 43. 499—508. Nov. 1931. Montreal, Mc GILL Univ. Dep. of Physiol.)

OPPENHEIMER.

Samuel B. Hadden und George Wilson, *Salvarsansulfonsaures Wismut (Bismarsen) in der Behandlung der Tabes dorsalis*. Günstige Beeinflussung der tab. Symptome (Krisen, Ataxie, Blasenstörungen) in der Mehrzahl der Fälle; nur in einem Fall Verschlimmerung der Schmerzen. (Amer. Journ. Syphilis 15. 316—19. 1931. Philadelphia, Univ.)

H. WOLFF.

William Mc Cartan, *Behandlung der Dementia praecox mit Sulfosin*. Injektionen von Sulfosin (1%ig. Suspension von S in Öl) bei 23 Fällen von Dementia praecox ließen keine sichere Besserung durch diese Fiebertherapie erkennen. (Lancet 222. 340—41. 13/2. 1932. Epton, West Park Mental Hospit.)

H. WOLFF.

Reid Hunt, *Giftigkeit des Äthyl- und Propylen-glykols*. Im Gegensatz zu der oft vertretenen Ansicht, daß Äthylenglykol prakt. ungiftig sei u. an Stelle von Glycerin in Nahrungsmittel- u. pharmazeut. Präparaten Verwendung finden könne, weist V. darauf hin, daß er im Tiervers. einwandfrei die Giftigkeit des Äthylenglykols festgestellt habe. Die Giftwrkg. ist nicht dem Glykol selbst, sondern einem seiner Oxydationsprodd., der Oxalsäure, zuzuschreiben. Die Giftigkeit, die der des Methanols gleichkommt, tritt nicht so in Erscheinung, weil Äthylenglykol viel leichter flüchtig ist u. deshalb vom Körper in geringerem Maße absorbiert werden kann. — Mit Propylen-glykol durchgeführte Tierverss. ergaben nicht die geringsten Anzeichen einer Giftwrkg. (Ind. engin. Chem. 24. 361. März 1932. Boston, Mass.)

PANGRITZ.

Herbert W. Nott, *The thyroid and manganese treatment; its history, progress and possibilities*. Chicago: Chic. Medical Bk. Co. 1931. (265 S.) 12°. § 3.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

M. Mascré und H. Génot, *Einfluß verschiedener Dünger auf die Entwicklung und den Alkaloidgehalt von Lobelia inflata L.* Nach Gabe von P, N u. K ist der Ernteertrag u., damit nicht völlig parallelgehend, der Alkaloidgeh. gesteigert. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 384—86. 25/1. 1932.)

LINSER.

K. Keilhack und W. Benade, *Die Unterschiede zwischen frischem und schon einmal benutztem, abgelagertem Bademoor*. Es wurde ein Waldmoor (Moor A), ein Wiesenmoor (Moor B) u. ein Hochmoor (Moor C) untersucht. Der W.-Geh. der abgedateten Moore A u. C ist geringer als der der entsprechenden unveränderten. Bei B liegen die Verhältnisse anders, da B viel auswaschbare Bestandteile (freie H₂SO₄, Sulfate) enthält. Moor B enthält 52,6% l. Stoffe, im abgedateten Zustand nur 3,58%, demzufolge ist bei diesem Moor im abgedateten Zustand eine andere Wrkg. zu erwarten. Der pH

zeigt nur bei *C* im abgebadeten Zustand eine starke Zunahme, vermutlich im Zusammenhang mit dem vermehrten Salzgehalt. Nur bei Moor *B* unverändert u. abgebadet zeigt die *D*. große Unterschiede. Untersucht wird noch die *W*.-Kapazität u. das therm. Verh. (Abkühlungsverh.). Die Veränderungen, die ein Moor durch Benutzung u. Lagerung erfährt, sind bei jedem Moor anders u. müssen demnach von Fall zu Fall geprüft werden. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1931. Nr. 15. 45—61. Berlin, Geolog. Landesamt.)

L. WOLF.

H. Schwarz, *Mangan ist giftig*. Die Giftigkeit des Mn bei Anwendung für Mundspülungen wird bestritten, zu dauernder Verwendung von KMnO_4 wird jedoch nicht geraten. (Seifensieder-Ztg. 59. 34. 20/1. 1932.)

SCHÖNFELD.

O. Muntsch, *Zur Sterilisierung von Pulvern, insbesondere Wundstreupulvern*. Fast alle, auch die als steril vertriebenen Wundpulver des Handels, enthalten Keime. Mit Thermoelementen wird nachgewiesen, daß einwandfreie u. sichere Sterilisierung mit trockener u. feuchter Hitze möglich ist, auch bei Talkumpulver zum Einstäuben der Operationshandschuhe. (Arbb. Reichsgesundh.-Amt 64. 307—17. Nov. 1931. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)

GROSZFELD.

F. Konrich, *Über die Beziehungen zwischen Temperatur und Durchdringungskraft des Dampfes bei der Desinfektion und Sterilisation*. (Vgl. C. 1931. II. 1317.) Die Schnelligkeit der unerläßlichen Luftaustreibung wird nach den Vers. durch höhere Dampfwärme nicht beschleunigt (bei 102° ebenso schnell wie bei 120°). (Arbb. Reichsgesundh.-Amt 64. 167—72. Nov. 1931. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)

GROSZFELD.

R. Jäckel, *Praktische Entseuchungsversuche mit dem Entseuchungsmittel „Caral“*. Das von Dr. KANTOROWICZ, G. m. b. H., Berlin-Weißensee, zu beziehende alkal. Kresolpräparat bewährte sich zur Fußboden-, Möbel- u. Wäsche-Sterilisation. (Prakt. Desinfektor 24. 42—43. Febr. 1932. Dresden.)

GROSZFELD.

Josef Širek, Jince, Tschechoslowakei, *Herstellung von in der Siedehitze beständigen edestinhaltigen Hanfsamenauszügen*, dad. gek., daß Hanfsamen mit einem Gemisch aus Molke u. Kalkwasser bei Temp. über 57° ausgezogen wird. — Hierzu vgl. F. P. 704 995; C. 1931. II. 2235. Nachzutragen ist, daß die Extraktion des Hanfsamens stets oberhalb 57° erfolgt. Man kann das Prod. mit Rohr-, Trauben-, Frucht- oder Malzzucker versetzen. (D. R. P. 546 871 Kl. 30h vom 14/11. 1928, ausg. 19/3. 1932.)

ALTPETER.

Theodor B. Wagner, New York, *Herstellung von Lebertranpräparaten, z. B. Emulsionen*. Die Präparate bestehen z. B. aus 500 Tln. Lebertran, 280 Tln. *W.*, über 40 Tln. *Akazien gummi*, über 80 Tln. *Ca-Phosphat*, *Kornbranntwein* u. über 100 Tln. *Sirup*. (A. P. 1 845 370 vom 13/6. 1928, ausg. 16/2. 1932.)

SCHÜTZ.

Niko von Kozmitza, Würzburg, *Herstellung von zur Behandlung der Verdauungsorgane dienenden Körpern*. Die festen, saugfähigen, aus gebranntem Ton, Holzkohle u. dgl. bestehenden u. als Träger dienenden Körper werden leer oder entlüftet mit einer durch die Verdauungssäfte löslichen Hülle versehen. (Oe. P. 125 837 vom 18/6. 1930, ausg. 10/12. 1931.)

SCHÜTZ.

William Thomas Jones, New York, *Abführmittel*. Man versetzt angefeuchtete Samen von *Psylliumarten* mit einem gummiartigen Bindemittel u. stellt aus der M. Tabletten u. dgl. her. (A. P. 1 847 247 vom 14/2. 1931, ausg. 1/3. 1932.)

SCHÜTZ.

Auguste Lalande, Avignon, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz aus plastischen Stoffen unter Verwendung von Celluloseäthern*, gek. durch die Verwendung eines plast. Materials aus *Benzylcellulose* in der Weise, daß dieser Stoff mit plast. machenden Mitteln u. geeigneten flüchtigen Lösungsm. gemischt wird. (D. R. P. 545 629 Kl. 30b vom 10/7. 1930, ausg. 4/3. 1932. F. Prior. 17/10. 1929.)

ENGEROFF.

G. Analyse. Laboratorium.

F. W. Lane, **F. N. T. Hamerschlag** und **E. J. Roehl**, *Ein einfach konstruiertes absolutes Manometer*. Es wird ein Manometer beschrieben, das sehr einfach gefüllt u. gereinigt u. ohne Auskochen des Hg verwendet werden kann. Der App. besteht sozusagen aus zwei der üblichen Manometer, die an ihrem sonst zugeschmolzenen u. evakuierten Ende aneinandergeschmolzen sind. Das Vakuum über dem oberen Meniskus des Manometers erzielt man also durch die negative Hg-Säule des Hilfsmanometers. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1020—21. März 1932. Westport, Connecticut, Dorr Co., Inc.)

JUZA.

Lester Meyer, *Bestimmung des Siedepunktes*. Vf. empfiehlt, bei der n. Kp.-Best. einer Substanz mittels Ölbad, Thermometer u. Siedecapillare statt des Ablensens der Kp.-Temp. im Augenblick, in dem das Sieden einsetzt, die Temp.-Ablesung in dem Augenblick vorzunehmen, in dem nach einigem Kochen der Fl. beim Abkühlen die Dampfblasenentw. ihr Ende erreicht. (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 14. Jan. 1932. Urbana, Illinois.) DÜSING.

L. N. Lewin, *Bemerkung zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle*. Verss., ob die Hochvakuumdest. unter Verwendung von akt. Kohle u. fl. Luft möglich ist, wenn die gewöhnliche Vakuumapparatur benutzt u. während der Dest. ein ständiger Luftstrom durch eine Capillare gezogen wird, wobei die Saugwrkg. die tiefgekühlte Kohle selbst ausübt, haben befriedigende Resultate ergeben. — Der niedrigste Druck, der gemessen wurde, betrug 0,026 mm. Das gesamte Arbeitsvermögen der Kohle beträgt ca. 13—15 Std., woraufhin die Kohle durch Erhitzen im Vakuum regeneriert werden kann. Unter den angegebenen Bedingungen werden gefunden: *Glycerin*, Kp._{0,14} 136°; Kp._{0,07} 120°. — *Phenylhydrazin*, Kp._{0,052} 77—78° (Kp. 241°). — *Benzolsulfochlorid*, Kp._{0,03} 76—77° (Kp.₁₀ 121°). — *p-Nitrolohol*, Kp._{0,052} 64—65° (Kp.₁₂ 108°). (Journ. prakt. Chem. [2] 126. 217—19. 1930. Moskau, Univ.) BUSCH.

Ludwig Anschütz, *Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft*. Die Anwendung von akt. Kohle durch LEWIN (vgl. vorst. Ref.) statt des ungefährlichen Silicagels (vgl. ANSCHÜTZ, C. 1926. II. 2462) ist bedenklich, da sie bei Sprengen eines Gefäßes mit fl. Luft Explosionen veranlassen kann; man sollte auch möglichst mit fl. N anstatt Luft arbeiten. — Das von LEWIN beschriebene Verf. wird krit. besprochen. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 81—83. Febr. 1932. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) BU.

Irvin Stone, *Eichung von Pyknometern*. Vf. empfiehlt, zur Benutzung von Pyknometern bei verschiedenen Temp. für jedes Pyknometer ein Diagramm herzustellen, das für die verschiedenen in Betracht kommenden Temp. die jeweilig dazu gehörigen Gewichte der W.-Füllung des Pyknometers angibt. (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 11—14. Jan. 1932. New York.) DÜSING.

August J. Maisch, *Ein einfach herstellbarer H₂S-Entwicklungsapparat*. Es wird ein einfacher, aus Pulverflasche, Glasperlen, Korkstopfen, Glasrohr, Reagensrohr, Gummischlauch u. Quetschhahn zusammensetzbarer H₂S-Entw.-App. beschrieben. (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 17—18. Jan. 1932.) DÜSING.

Kenneth D. Hay, *Schutz vor Bromdämpfen*. Vf. beschreibt die Anbringung eines Asbest-Wachsverschlusses an den WILLS-App., um dann, ohne durch Br₂-Dämpfe belästigt zu werden, gasanalyt. arbeiten zu können. (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 20—21. Jan. 1932. Salem, Salem Gas Light Co.) DÜSING.

Joseph R. Andrews, *Vielfache Verwendungsmöglichkeiten von Gummischlauch*. Vf. beschreibt die Verwendungsmöglichkeit von in der Längsrichtung aufgeschlitztem Gummischlauch zum Greifen von h. Gläsern usw., ferner beim Einspannen von Glasgeräten in Stative u. anderes. (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 17. Jan. 1932. Allentown, Penna.) DÜSING.

Irwin Stone, *Ein improvisierter Victor Meyer-Apparat*. Vf. beschreibt einen aus allgemein im Laboratorium vorrätigen Glasgeräten zusammensetzbaren App. zur DD.-Best. nach VICTOR MEYER. (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 16—17. Jan. 1932. New York.) DÜSING.

W. G. Eversole und R. W. Mc Lachlan, *Photometrische Bestimmung der Löslichkeit von Silberchlorid und von Mercurchlorid*. Es wird das Auftreten einer Trübung bei Übersättigung der untersuchten Lsg. mit einem Tyndallmeter u. einem PULFRICH-Stufenphotometer festgestellt; als Lösungsmm. werden W. u. verd. HNO₃ u. HClO₄ verwendet. Die exakte Ausführung der Best. erfordert zahlreiche Vorsichtsmaßregeln, vor allem auch bzgl. der völligen Reinheit der Glasflaschen, in denen die Fällung u. die opt. Messung durchgeführt wird. Die folgenden Angaben gelten für 25°. Die Löslichkeit von AgCl schwankt in reinem W. zwischen 1,49 u. 1,56·10⁻⁵ Mol/Liter, in salpetersaurer Lsg. variiert sie von 1,43·10⁻⁵ in 0,0024 bis 2,37·10⁻⁵ in 0,524-molarer HNO₃. Die Löslichkeit von Hg₂Cl₂ variiert von 4,7·10⁻⁶ in 0,005-molarer HClO₄ bis 6,3·10⁻⁶ in 0,200-molarer Lsg. u. von 5,2·10⁻⁶ in 0,005-molarer HNO₃ bis 5,8·10⁻⁶ in 0,100-Lsg. Die Empfindlichkeit der Methode ist für AgCl ± 2,5·10⁻⁷ u. für Hg₂Cl₂ ± 1·10⁻⁷. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 864—69. März 1932. Iowa City, State Univ.) JU.

Beverly L. Clarke und H. W. Hermance, *Ein verbesserter Apparat zur mikroelektrischen Analyse*. Es werden zwei Zellen für mikroelektroanalyt. Bestst. von Metallen beschrieben, u. zwar 1. für den Fall, daß sich das Metall in wenigen cem einer Lsg. be-

findet u. 2., daß das Metall in einer relativ großen Menge Fl. gel. ist, die z. B. wegen ihres hohen Salzgeh. nicht eingeeengt werden kann. Mit diesem App. kann mit Fl.-Mengen von mehr als 100 cem gearbeitet werden. Die Zelle für kleine Fl.-Voll. vereinigt in handlicher Weise Rührung des Elektrolyten durch Hindurchperlen von Luft, Heizung u. Temp.-Messung des Elektrolyten u. sichere Montierung der beiden Netzelektroden. Bei dem zweiten App. zirkuliert der Elektrolyt mit Hilfe einer kleinen Luftpumpe ständig an den beiden Mikroelektroden vorbei. Besondere Sorgfalt wird auf das Waschen der Elektroden gelegt, um ein Wieder-in-Lsg.-gehen des Nd. mit Sicherheit zu vermeiden. Der Elektrolyt wird durch einen Hahn am Boden des Gefäßes abgelassen, während von oben dest. W. nachfließt. Für den Fall, daß eine Verdünnung des Elektrolyten unerwünscht ist, ist noch eine besondere Vorr. vorgesehen. Vff. prüfen die Brauchbarkeit der Zelle an einer Reihe von Beispielen. In der kleinen Zelle werden Spuren von Ni, Zn u. Sn bestimmt; in der großen Spuren von Zn in $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg., Pb in $ZnSO_4$ u. in $Ni(NO_3)_2$ u. Spuren von Cu in W. u. in $Ni(NO_3)_2$ -Lsgg. Die mittleren Abweichungen der Bestst. sind $\pm 0,002$ — $0,003$ mg. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 877—85. März 1932. New York, N. Y., Bell Telephone Lab.)

JUZA.

Olive M. Lammert und J. Livingston R. Morgan, Die Chinhydronelektrode. IV. (III. vgl. C. 1931. II. 2185.) SÖRENSEN hatte darauf hingewiesen (C. 1922. I. 602), in welcher Weise Potentialmessungen mit der Chinhydronelektrode beeinflußt werden, wenn der Elektrolyt große Mengen von Säure oder Neutralsalzen enthält. Vff. prüfen diese Angaben an Messungen mit folgenden Elektrolyten nach: 0,05- u. 0,1-m. HCl, 0,01-m. HCl + 0,09-m. KCl, 0,1- u. 0,34-m. KCl, 0,1-m. HNO_3 , 0,1-m. $C_2H_4O_2$, 0,1-m. $C_2H_4O_2$ + 0,1-m. $NaC_2H_3O_2$, 0,1-m. $C_2H_4O_2$ + 0,75-m. $NaC_2H_3O_2$, 0,025- u. 0,05-m. H_2SO_4 , 0,033-m. H_3PO_4 , 0,03-m. Na_2HPO_4 + 0,04-m. NaH_2PO_4 , 0,3-m. Na_2HPO_4 + 0,4-m. NaH_2PO_4 . Als Elektroden werden Pt, Au u. Graphit verwendet. Die Chinhydronelektrode gibt in verd. Mineralsäuren die gleiche Genauigkeit wie in 0,1-m. HCl, vor allem dann, wenn Pt-Elektroden verwendet werden u. der Widerstand der Lsgg. nicht zu hoch ist. Dagegen beträgt die Genauigkeit der Elektrode in Acetatpuffern von dem $pH = 6,1$ — $6,5$ nur etwa den 10. Teil der Genauigkeit in 0,1-m. HCl-Lsg. Auch in ungepufferten Salzlsgg. sind die Fehler sehr groß, vor allem wenn Au u. Ag als Elektroden verwendet werden. Die Abweichungen sind unreproduzierbar u. wesentlich größer als der von SÖRENSEN als konstant angegebene „Salzfehler“. Die Chinhydronelektrode gibt also unter günstigen Bedingungen ausgezeichnet reproduzierbare Werte, sie kann aber nur mit sehr großer Vorsicht bei etwas ungewöhnlicheren Bedingungen verwendet werden, ihre Brauchbarkeit u. die Reproduzierbarkeit muß in jedem Fall nachgeprüft werden. Überdies muß in jedem Fall untersucht werden, welches Elektrodenmaterial die günstigsten Resultate gibt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 910—18. März 1932. New York, Poughkeepsie, Columbia Univ.)

JUZA.

Benjamin Levitt, Wert der pH -Kontrolle. Allgemeine Beschreibung des Begriffes der H -Ionenkonz. oder des pH -Wertes u. seiner Messung. Kurze Beschreibung der Apparaturen nach LA MOTTE, TAYLOR, WULFF u. HELIGE. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 67—68. 18/1. 1932.)

FRIEDEMANN.

Charles Morton, Ein automatischer pH -Registrierapparat. Beschreibung eines pH -Registrierapparates mit einer automat. die Überschreitung der erlaubten pH -Grenze der Lsg. anzeigenden Signallvorr. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 436—38. 27/11. 1931. Chelsea, Polytechnic.)

KLEVER.

J. H. Awbery und Ezer Griffiths, Das Grundgesetz des Aspirationshygrometers bei Temperaturen von 40—100°. Vff. bestimmen nach Absorption u. Messung des W.-Geh. u. nach der Taupunktmethode die verschiedenen Hygrometerablesungen entsprechende relative Luftfeuchtigkeit bei Trockentemp. von 40—100°, u. stellen eine Tabelle hierfür auf. (Proceed. physical Soc., London 44. 132—42. 1/3. 1932.)

R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Eugene W. Blank, Modifizierte Technik der Trennung der ersten Gruppe. Entfernung großer Mengen von Quecksilber(I)-chlorid durch Sublimation. (Journ. chem. Education 9. 527. März 1932. Allentown, Penns.)

LESZYNSKI.

John H. Yoe, Einige Beobachtungen über Reaktionen zwischen verschiedenen Metallionen und dem Ammoniumsalz der Aurintricarboxylsäure. Vf. berichtet über eine Reihe neuer Rkk. der Aurintricarboxylsäure, die unter dem Namen Aluminon vor allem als Reagens auf Al verwendet wird (vgl. HAMMETT u. SOTTERY, C. 1925. I. 1039).

Es werden Lsgg. von 0,24 mg in 12 ccm W. u. 1%ig. Aluminon-Lsgg. verwendet. Zu der Metallsalzlsg. werden 2 ccm 1-n. HCl, 2 ccm 3-n. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ u. 2 ccm Aluminonlsg. gegeben; dann wird 10 Min. stehen gelassen u. hierauf 2 ccm 6-n. NH_4OH u. 4 ccm 6-n. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugesetzt. Gd, Mo, Pr u. V geben rote Ndd., die durch NH_4OH u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gel. u. entfärbt werden; Nb, Re, Ta u. W geben braunrote Ndd., die mit NH_4OH u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zu einer schwach gelblichen Lsg. entfärbt werden. Eine Reihe weiterer Elemente geben rote Lsgg. mit Aluminon, die alle durch NH_4OH u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ entfärbt werden. Da der Al-Nd. in NH_4OH u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ unl. ist, stört keines der untersuchten Elemente die Fällung des Al. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1022—23. März 1932. Virginia, Univ., Cobb Chem. Lab.) JUZA.

Herman Yagoda, *Ausdehnung der Isoamylalkoholtrennung der Alkalien und Erdalkalien auf die weniger häufigen Alkalien: Lithium, Rubidium und Caesium.* (Vgl. C. 1930. II. 2548.) Bei der Trennung der Alkali- u. Erdalkalibromide in zwei Gruppen durch Isoamylalkohol geht Li, da das LiBr in Isoamylalkohol ll. ist, zur Gruppe der l. Bromide (Mg, Ca, Sr), während Rb u. Cs, deren Bromide sich zu 0,05 bzw. 0,06 mg im ccm Isoamylalkohol bei 25° lösen, zusammen mit Na, Ba u. K gefunden werden, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. — Die 1. Gruppe wird weiter über die Nitrate getrennt; beim Glühen der Nitrate bleibt MgO zurück, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bleibt in HNO_3 ungel., Ca wird als Oxalat gefällt. Die Vorschrift für die 2. Gruppe bleibt ungedändert (vgl. l. c.); K, Rb u. Cs werden spektroskop. nachgewiesen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 984—88. März 1932. New York, N. Y., Univ., Washington Square Coll. Chem. Lab.) LORENZ.

W. Bolivar Byers, *Die Wiedergewinnung von Platin und das Einstellen der Platinchloridlösungen.* Die Wiedergewinnung des zur Best. des Kaligeh. von Düngemitteln verwendeten Pt durch Red. der salzsauren Lsgg. mit Zn u. nachheriges Auflösen des Pt-Schwammes in Königswasser u. Abrauchen mit konz. HCl, wird eingehend beschrieben. Ferner wird ein Verf. zum Einstellen der erhaltenen H_2PtCl_6 -Lsg. durch reines Kalisalz mitgeteilt. (Chemist-Analyst 20. Nr. 6. 5—6. Nov. 1931. Goldsboro, N. C.) EDENS.

Friedrich L. Hahn, *Eine eigenartige Adsorptions- und Peptisationsreaktion des Calciumoxalats. Farbnachweise für Calcium neben Strontium.* Die (rotviolett gefärbte) alk. Lsg. von Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon) gibt mit Mg- u. Be-Salzen kornblumenblau gefärbte Lacke. CaO bzw. CaCO_3 färben sich mit dieser Lsg. nur ganz schwach lila an, während Ca-Oxalat in ammoniakal. u. sodaalkal. Lsg. des Farbstoffs sich blau bis blauschwarz anfärbt. Selbst grobe Krystalle von Ca-Oxalat werden vom Farbstoff intensiv kornblumenblau angefärbt u. offensichtlich peptisiert. Anders schwer l. Ca-Salze (Carbonat, Sulfat, Ferrocyanid), die Oxalate von Ba u. Sr geben diese Rk. nicht. Die Rk. ist nicht empfindlicher als Oxalattrübung an sich, kann aber eindeutiger u. bei Anwesenheit von viel Sr merklich empfindlicher sein. — **Ausführung:** Ca. 50 mg Chinalizarin in 100 ccm ca. 1-n. NH_3 gel. 2—3 Tropfen dieser Lsg. zu 2—3 ccm Analysenlsg. 1, 0,5 u. 0,2 mg Ca je ccm geben, tropfenweise mit Ammonoxalat versetzt, starke bis schwache Trübung. Mit Farbstofflsg. ergeben die gleichen Proben gegen oxalatfreie Vergleichslsg. nach einigem Stehen starke bis kaum kenntliche Umfärbung nach blau. — **Ca neben Sr.** Empfindlichkeit bis zu 0,5% Ca (10 mg Sr + 0,05 mg Ca je ccm). 5 ccm zu prüfende Lsg. wird ammoniakal. gemacht u. mit 0,5 g festem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhitzt, dann $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. zugegropft, bis Nd. sich nicht mehr vermehrt. Lsg. u. Nd. werden auf 2 Reagensgläser ungefähr gleichmäßig verteilt. Dann wird dem einen tropfenweise Ammonoxalatlsg. zugesetzt, worauf beim Bodenkörper, insbesondere beim Erwärmen, Blaufärbung eintritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 207—09. 3/2. 1932. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) KRUMMACHER.

A. W. Avens und M. J. Murray, *Der Nachweis von Strontium in Gegenwart von Calcium.* Modifikation des Sr-Nachweises mittels gesätt. CaSO_4 -Lsg. (Journ. chem. Education 9. 522—23. März 1932. Ithaca, N. Y., Cornell Univ. u. Lynchburg, Coll., Virginia.) LESZYNSKI.

Peter Bardenheuer und Julius Schneider, *Beitrag zur Sauerstoffbestimmung im Stahl durch Heißextraktion.* Die Notwendigkeit, mit höheren Red.-Temp. zu arbeiten, gab die Veranlassung zu Abänderungen der Heißextraktionsapparatur zur O_2 -Best. im Stahl. Die Schwierigkeiten u. Fehlerquellen bei der Ausführung der Best. werden untersucht u. durch zweckmäßige Arbeitsbedingungen beseitigt. Insbesondere werden die Red.-Vers. mit Oxyden untersucht, wobei festgestellt wird, daß eine bessere Red.

der im Stahl vorkommenden Oxyde erzielt wird, wenn die zugegebenen Oxyde nicht in gepulverter Form, sondern in Form gesinterter stückiger Proben eingebracht werden. Ferner wird der Einfluß des Mn, Si u. Al auf die Ergebnisse der O_2 -Best. untersucht, wobei insbesondere die Verhältnisse bei der Red. des Al_2O_3 in Al-haltigen Stählen ausführlich besprochen werden. Schließlich werden dann noch die Ergebnisse verschiedener O_2 -Bestimmungsverf. miteinander verglichen, wobei sich ergibt, daß das Heißextraktionsverf. mit dem Rückstandsverf. durch Cl-Aufschluß u. dem Wasserstoffextraktionsverf. hinsichtlich der Zuverlässigkeit gleichzusetzen ist. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 215—21. 1931.) EDENS.

Ralph G. Harry, *Die Bestimmung von Mangan*. (Vgl. C. 1932. I. 422.) Zusammenfassende Übersicht über die gravimetr., volumenometr. u. colorimetr. Best.-Methoden des Mn mit einer Literaturzusammenstellung. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 434—36. 27/11. 1931. Cardiff, Lab. d. J. CAMPBELL HARRY & Co.) KLEVER.

Ralph G. Harry, *Die Bestimmung von Mangan. Eine Untersuchung über die Knorresche Methode in Gegenwart einiger anderer Metalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Anwendbarkeit der Persulfatmethode zur Best. von Mn nach KNORRE (Ztschr. angew. Chem. 14 [1901]. 1149) in Ggw. anderer Metalle führte zu dem Ergebnis, daß die Anwesenheit von Cu, Pb, Zn u. Ca nicht störend wirkt, während Ti, Sn u. Co stark die Bestst. beeinflussen. In nur geringem Maße störend wirken Bi, Sb, As, V, Cr u. Ni. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 24. 15/1. 1932. Cardiff, Lab. der J. CAMPBELL HARRY & Co.) KLEVER.

J. B. Ficklen, *Tetramethylaminodiphenylmethan*. Die Unters. von HARRY (C. 1932. I. 422) über die Mn-Best. sowie die von NECKE, SCHMIDT u. KLOSTERMANN (C. 1927. I. 151) über die Pb-Best. mittels Tetramethylaminodiphenylmethan führt zu der Annahme, daß diese Best.-Methode für alle Elemente, die zwei Wertigkeitsstufen u. in der oxydierten Lsg. unl. höhere Oxyde oder Hydroxyde besitzen, anwendbar ist, so daß diese Methode nicht als spezif. für ein Element zu gelten hat. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 869. 23/10. 1931. Hartford, Conn., U. S. A.) KLEVER.

E. C. Nealy, *Mennige in Bleiglätte*. Zur schnellen Best. von Mennige in Bleiglätte empfiehlt Vf. folgende Arbeitsweise: Zu 10 g Bleiglätte werden in einem 500 ccm Erlenmeyerkolben 150 ccm einer Ammoniumacetatlg. (hergestellt aus 250 ccm Essigsäure, 225 ccm NH_3 -Lsg. u. 275 ccm W.) zugegeben u. so lange geschüttelt, bis alles PbO in Lsg. gegangen ist. Dazu werden 10 ccm $1/10$ -g. KJ-Lsg., 30 ccm Eg. u. etwas Stärkelsg. gegeben. Das ausgeschiedene J_2 wird mit $1/100$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. titriert. 1 ccm $1/100$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. = 0,00 343 g Pb_3O_4 . (Chemist-Analyst 21. Nr. 1. 15. Jan. 1932. Webb City, Missouri.) DÜSING.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Luis A. Bontempi, *Absorptionsstudien im Ultraviolett an Alkaloidgemischen; System: Morphinchlorhydrat-Cocainchlorhydrat*. Gemische von Morphin- u. Cocainchlorhydrat geben ein eigenes ultraviolettes Absorptionsspektrum, dessen Bande eine Zwischenstellung zwischen denen der Komponenten einnimmt. Die neue Bande ist auf den Benzoesäurerest im Cocain zurückzuführen, wie Vf. durch Unters. an Morphinchlorhydrat + Benzoesäure zeigt. — Die spektrograph. Methode gestattet nach Vf., Alkaloidgemische durch Vergleich mit den Spektrogrammen von bekannten Lsgg. zu charakterisieren. (Anales Soc. cient. Argentina 112. 301—07. Nov. 1931. Buenos-Aires, Fak. f. exakte Wiss.) WILSTADT.

August L. Bernoulli, *Eine neue Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Cholesterins*. Die AUTENRIETH-FUNKSche Methode (Münc. med. Wchschr. 23 [1913]. 1243) der Cholesterinbest., die die LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. verwendet, hat den Nachteil, daß infolge der geringen Haltbarkeit der Farblsg. die Erzielung guter Resultate an ganz strenge Bedingungen geknüpft ist, daß der grüne Farbton manchmal mehr bräunlich u. bläulich ist, daß sie 2 ccm Blut pro Vers. braucht, u. auch daß sie geeichte Farblösungskeile verwendet, welche letzterem Nachteil allerdings durch Verwendung des Stufenphotometers abgeholfen werden kann (BOHN u. BICKENBACH, Ztschr. ges. exp. Medizin 71 [1930]. 566; BRILL u. HOFF, C. 1930. I. 1663). Vf. arbeitet die Beobachtung von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1910]. 4634) zu einer colorimetr. Methode aus, daß Cholesterin in Eg. mit Acetylchlorid u. $ZnCl_2$ eine eosinrote Färbung gibt, die noch in einer Verdünnung von 1: 80 000 deutlich ist. Besser eignet sich zum Colorimetrieren das sehr beständige Goldbraun, das beim Erwärmen der eosin-

farbenen Lsgg. auftritt u. auch mit Fettsäurecholesterinestern erhalten werden kann. Ergosterin u. Phytosterin reagieren ebenso; die Methode eignet sich also nicht für Gemische der Sterine. Die Ester werden in der sauren Lsg. nur zum Teil verseift, so daß nur Gesamtcholesterinbestst. ausgeführt werden können, u. zwar nach vorangehender alkal. Behandlung, wie sie auch nach AUTENRIETH-FUNK nötig ist. Mit Benzoylchlorid ist der Nachweis noch 4-mal empfindlicher als mit Acetylchlorid; es können noch 200-mal kleinere Blutmengen als nach AUTENRIETH-FUNK analysiert werden. (Helv. chim. Acta 15. 274—86. 15/3. 1932. Basel, Physikal.-chem. Anstalt.) BERGMANN.

G.-H. Baril und Jules Labarre, *Notiz über die Grenzen der Empfindlichkeit der Bestimmung von Cholesterin, Phosphor, anorganischem Calcium im Bluserum, wenn diese in einer einzigen Versuchsentnahme bestimmt werden.* Die Methode (vgl. C. 1931. I. 2369) erlaubt, in 0,5 ccm Serum 5 mg-% Ca u. 0,004% Cholesterin quantitativ zu bestimmen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 25. Sect. V. 43—44. 1931. Montreal, MC GILL Univ., Dep. of Anatom.) REUTER.

C. Moncorps und R. Schmid, *Zur Methodik des Glutathionnachweises in Blut und Gewebe.* Zunächst geben die Vff. eine kurze Literaturübersicht über Glutathion. Die Bedeutung von Glutathion soll darin liegen, daß es reversibel innerhalb des im Organismus vorkommenden pH-Bereiches aus der reduzierten (= GSH) in die oxydierte Form (= GSSG) umgewandelt werden kann u. dabei als Wasserstoffdonator wirken soll. Nachweismethoden für Glutathion werden einer krit. Bearbeitung unterzogen. Man muß dabei prinzipiell zwischen colorimetr. u. gasvolumetr. Methoden u. der jodometr. Titration unterscheiden. Die von TUNNICLIFFE (C. 1925. II. 576) angegebene jodometr. Best. von GSH ist unbrauchbar, da es bei steigender Verdünnung zu keinem scharfen Titrationsendpunkt kommt. Die übrigen Modifikationen dieser jodometr. Titration (PERLZWEIG-DELRUE, GABBE, KING-BAUMGARTNER-PAGE) benutzen die Oxydation von GSH in eiweißfreien Filtraten durch einen Überschuß von Jod u. Rücktitration des nicht verbrauchten Jods mit Thiosulfat. Für eine exakte Best. müssen H-Ionenkonz. u. Verdünnung beachtet werden. Die Titration nach PERLZWEIG-DELRUE (C. 1928. I. 1985) bewährte sich nicht. Nach CO₂-Sättigung des Blutes werden mit dieser Methode erhöhte GSH-Werte gefunden. GSH-Bestst. in Blut u. Haut nach GABBE (C. 1930. I. 1952) u. nach KING, BAUMGARTNER u. PAGE (C. 1930. I. 1817) lieferten jedoch bessere Werte, obwohl beide Verf. beträchtliche Unterschiede im GSH-Geh. z. B. in Blut ergaben. Für die Haut des Kaninchens wurden nach GABBE 59,0 mg-% u. nach KING, BAUMGARTNER u. PAGE 68,5 mg-% GSH ermittelt (bezogen auf das Naßgewicht beim Nüchterntier). Die drei genannten Methoden der jodometr. Titration werden in Modellvers. unter Vorlage von GSH untersucht. Die Best. von GSH erfolgte auch in Ggw. von Glucose. Dabei fanden Vff. die gleiche Staffelung des Wertniveaus wie im Blut u. Gewebe. Die niedrigsten Werte erzielte man mit der PERLZWEIG-DELRUE-Methode, die höchsten mit der von KING, BAUMGARTNER u. PAGE; dazwischen lagen die nach GABBE bestimmten Zahlen, die den vorgelegten GSH-Mengen auch am nächsten kamen. Die Titration nach KING, BAUMGARTNER u. PAGE konnte durch Einhaltung einer bestimmten Trichloressigsäurekonz. (etwa Endkonz. = 6,50%) erheblich verbessert werden. An Hand dieser Erfahrungen wird eine für Reihenunters. geeignete Methode der jodometr. Titration von GSH in Blut u. Gewebe gegeben. Schließlich wird noch ein quantitativer Glutathionnachweis durch S-Abspaltung mitgeteilt. Kochen der Substanz mit starker Lauge u. etwas gesätt. Bleiacetatlg. bewirkte in kurzer Zeit quantitative H₂S-Abspaltung (bei Anwesenheit einer Spur Platinschwamm oder Platinmohr). Die S-Best. als BaSO₄ nach Oxydation von H₂S mit H₂O₂ in ammoniakal. Lsg. erfolgte gravimetr. bzw. nephelometr. Das gleiche Verf. zeigte auch bei Insulin günstige Resultate. (Ztschr. physiol. Chem. 205. 141—53. 19/2. 1932. München, Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten der Univ.) SCHÖBERL.

Nicolae Gavrilesco, *Die Jodtitration zur Bestimmung von Glutathion.* Die Glutathion(= GSH)-Best. in Gewebsauszügen wird zumeist jodometr. nach der Methode von TUNNICLIFFE (C. 1925. II. 576) ausgeführt. Hierbei wird als Indicator entweder Stärke oder Nitroprussidnatrium verwendet, wobei jedoch je nach Wahl des Indicators von vielen Autoren Unterschiede im GSH-Geh. gefunden wurden (VOEGLIN u. THOMPSON, KENNEWAY u. HIEGER, BIERICH u. KALLE, MASON). Zur Stabilisierung des Jodstärkennepunktes haben PERLZWEIG u. DELRUE (C. 1928. I. 1985) die Zugabe von 25%ig. KJ-Lsg. vorgeschlagen. Vf. führt vergleichende Unters. über die Best. von GSH in reinen Lsgg. u. in Gewebsauszügen unter folgenden Be-

dingungen u. mit folgenden Indicatoren aus: 1. Stärke in üblichen sauren Extrakten. 2. Stärke, saure Lsg. mit 2 cem 25%₀ig. KJ. 3. Stärke u. KJ bei gegen Lackmus neutraler Rk. der Lsg. 4. Nitroprussidnatrium. In *saurer* Lsg. wurden mit KJ-Überschuß mit Stärke *geringere* Werte als mit Nitroprussidnatrium erhalten, in *neutraler* Lsg. zeigte sich dagegen *Übereinstimmung*. Als jedoch bei neutraler Rk. *ohne* Zugabe von KJ-Überschuß titriert wurde, erhielt man *höhere* Werte als mit Nitroprussidnatrium als Indicator. KJ scheint deshalb für eine brauchbare Titration wesentlich zu sein. Vf. zeigte den Einfluß von p_H (5,9—7,16) bei KJ-Zugabe auf die jodometr. Titration von GSH. Es ist möglich, daß der wesentlichste Unterschied zwischen einer Thiosulfat- u. einer GSH-Best. darin liegt, daß nur bei der GSH-Titration HJ entsteht. Die Erklärung der Verhältnisse ist vielleicht in dem vom p_H abhängigen Gleichgewicht KJ-HJ-J zu suchen. Über die Formulierung dieses Gleichgewichtes wird eine Unters. in Aussicht gestellt. (Biochemical Journ. 25. 1190—94. 1931. Oxford, Department of Biochemistry.) SCHÖBERL.

Clifford George Pope, *Eine Methode zur Bestimmung von Aluminium in gewissen Aluminium-Proteinverbindungen*. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Fällung von Diphtherietoxinen durch Al-Salze entstand das Bedürfnis nach einer Methode zur Best. von Al in den erhaltenen Ndd. Die Ndd. werden durch Kochen mit Boraxlsg. gel. u. mit 8-Oxychinolin (vgl. BERG, C. 1927. I. 2585. 3111) gefällt u. der Al-Geh. des so erhaltenen Nd. durch Auflösen in HCl u. Titration des Oxychinolins mit Bromid-Bromat, J u. $Na_2S_2O_3$ ermittelt. Die Al-Oxychinolinndd. werden nur sehr schwer benetzt; man setzt daher zweckmäßig etwas taurocholsaures Na zu. Die Methode eignet sich für Mengen von 0,3—1 mg Al. (Biochemical Journ. 25. 1949—53. 1931. Beckenham, Kent, Wellcome Physiol. Res. Labor.) OSTERTAG.

William Joseph Elford, *Eine neue Reihe abgestufter Kollodiummembranen, geeignet zur Verwendung in der Bakteriologie, besonders zur Untersuchung filtrierbarer Virusarten*. Es wird die Herst. u. Anwendung einer Reihe von Kollodiummembranen beschrieben, die sehr gleichmäßig u. in ihrer Durchlässigkeit von 3 μ bis zu 10 $\mu\mu$ abgestuft sind. (Journ. Pathol. Bacteriol. 34. 505—21. 1931. Hampstead, National Inst. f. Med. Res.) CHARGAFF.

Martin W. Lisse, Otto G. Jensen und Ralph P. Titsler, *Ein Vergleich der colorimetrischen und potentiometrischen Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration fester Bakteriennährböden unter Anwendung einer auf die Puffergleichungen gestützten Verdünnungsmethode*. Es werden die verschiedenen Methoden verglichen, die zur Best. des p_H fester Nährböden dienen können. (Journ. Bacteriol. 21. 383—94. 1931. State College, Pennsylvania.) CHARGAFF.

C. van Zijp, *Mikrochemische Beiträge, betreffend Artemisin, Santonin und Sublimation*. Aufzählung der verschiedenen prakt. Bedingungen zur Darst. der Sublimato u. Unters. der Krystalle (Einzelheiten im Original), Unterschiede beider Stoffe: Das Tröpfchensublimat liefert bei kräftigem Anhauchen bei Santonin (S.) keine Krystalle, bei Artemisin (A.) Quadrate u. Rechtecke. Sublimato mit kleinem W.-Tropfen versetzt u. gekratzt, zeigen sofort Auskrystallisieren von S., von A. kaum erst bei Verdampfen des W., Ursache verschiedene Löslichkeit in W. Das Rk.-Prod. von S. mit HJ + J₂ ist wl. in W., das von A. ll. Krystallin. A. liefert mit J₂-KJ-Lsg. Krystalle, das von S. nicht. Feingepulvertes A. in wenig W. + sehr kleines Tröpfchen 10%₀ig. J₂-KJ liefert braune Tröpfchen, daraus ziemlich bald gerade auslöschende Prismen mit schief abgeschnittenen Enden, die dichroit. (braun/dunkelbraun) sind u. verästelt auswachsen. (Pharmac. Weekbl. 68. 526—35. 1931.) GROSZFELD.

C. van Zijp, *Nachschrift zu den mikrochemischen Beiträgen betreffend Artemisin, Santonin und Sublimation*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis von SCHOORL, daß der Brechungsindex von Santonin, in Übereinstimmung mit dem Befund des Vf., zwischen 1,59 bis 1,64 liegt. — Die Farbe vieler Krystallfragmente von Santonin des Handels, die konoskop. ein heiles Achsenbild im 45°-Stand zeigen, zwischen gekreuzten Nicols bei parallel polarisiertem Licht ist übernormal blaugrau, 1. Ordnung, wie näher begründet wird. (Pharmac. Weekbl. 68. 615—16. 1931. Oegstgeest.) GROSZFELD.

[russ.] Iwan Dmitrjewitsch Smirnow und A. Stepanow, *Analytische Chemie. Qualitative Analyse* 8. Aufl. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (102 S.) Rbl. 0,75. **Allens Commercial organic analysis**. Vol. 9. Ed. by C. Ainsworth Mitchell. 5. ed. rev. and partly rewritten. London: Churchill 1932. (617 S.) 8°. 32 s. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

L. M. Bennetch und C. W. Simmons, *Turnabsorptionskoeffizienten*. IV. (III. vgl. C. 1931. I. 658.) Durch die Einführung von Molenbrüchen in die Gleichung von LEWIS (Ind. engin. Chem. 8 [1916]. 825): $d m/d t = -K (P_g - P_f)$ ($m = g$ Konz. gel. Stoff im Gas, t Zeit, P_g Partialdruck des gel. Stoffes im Gas, P_f Dampfdruck des gel. Stoffes im Extraktionsmittel) gelangen Vff. mit einigen Ableitungen zu einer Gleichung für den Absorptionskoeff. in Abhängigkeit vom freien Vol. des Turms, Gas- u. Fl.-Geschwindigkeit, deren Mol.-Gew., dem Molenflußverhältnis, den Konz. des gel. Stoffes in Gas u. Fl. usw. (Formel vgl. Original). Die Gleichung wird in Fällen, in denen das HENRYsche oder RAOULTsche Gesetz gilt u. das Extraktionsmittel nicht flüchtig ist, experimentell bestätigt. Der für ein gegebenes System prakt. konstante Absorptionskoeff. ist charakterist. für dieses System. Bei höheren Molenflußverhältnissen zeigt der Absorptionskoeff. infolge der Verminderung des freien Turmvol. u. Zunahme der Fl.-Geschwindigkeit eine Erhöhung. (Ind. engin. Chem. 24. 301—03. März 1932. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) R. K. MÜLLER.

T. K. Sherwood, *Die Trocknung fester Körper*. IV. *Anwendung von Diffusionsgleichungen*. (III. vgl. C. 1930. I. 2030.) Vff. zeigt theoret. unter Anwendung der Diffusionsgleichung, daß sich für die Feuchtigkeitsverteilung beim Trocknen einer Platte mit konstanter Geschwindigkeit nach einiger Zeit eine parabol. Kurve ergibt, unabhängig davon, wie die Feuchtigkeit zu Beginn der Trocknung verteilt ist. Dies läßt sich auch aus Trocknungsverss. an Ton (vgl. TROUP u. WHEELER, C. 1928. I. 2200; 1929. I. 1040) experimentell bestätigen. Für den Verlauf des Trocknungsvorgangs vom Beginn der Geschwindigkeitsabnahme an wird unter Berücksichtigung der Fl.-Diffusion eine neue Gleichung aufgestellt u. an den Verss. geprüft. (Ind. engin. Chem. 24. 307—10. März 1932. Cambridge, Mass. Inst. of Technology.) R. K. MÜLLER.

Bertram Norton, Claverley, und John Newton Collins, Birmingham, *Trennen von Stoffen verschiedener Dichte*. Die zu trennenden Stoffe passieren eine Reihe von stufenförmig u. geneigt angeordneten Flächen, so daß sie die Anlage in Form getrennter Kaskaden durchlaufen. Jede dieser Kaskaden ist in geeigneter Weise der Einw. eines besonderen lokalisierten Luftstromes von großer Geschwindigkeit ausgesetzt. Die Anlage wird näher beschrieben; sie ist besonders zur Entstaubung von Kohle geeignet. (E. P. 367 170 vom 12/2. 1931, ausg. 10/3. 1932.) DREWS.

Eugene Camille Saint-Jacques, Paris, *Trennen von Stoffen verschiedener Dichte*. Die Kammer der Trennungsanlage weist einen sich nach oben verjüngenden Querschnitt auf, während der untere Teil einen im wesentlichen unveränderten zylind. Querschnitt besitzt. Das zu trennende Material wird tangential unter Druck eingeführt. Im mittleren Teil der Kammer wird auf geeignete Weise eine nach oben gerichtete Zugströmung hervorgerufen. Gegebenenfalls wird zusätzliche Luft in regelbarer Menge in den unteren kon. Teil der Kammer eingeleitet. (E. P. 367 194 u. [Zus.] E. P. 367 196 vom 3/3. bzw. 4/3. 1931, ausg. 10/3. 1932. F. Prior. 5/3. bzw. 21/8. 1930.) DREWS.

Commanditaire Vennootschap Heibig & Co., Paris, *Dialysator* mit einzelnen hintereinandergeschalteten Kammern, die aus mit Membranen bespannten Rahmen in solcher Anordnung bestehen, daß eine um die andere zur Bldg. von zwei im Gegenstrom durchflossenen verschiedenen Kammerreihen miteinander durch Leitungen verbunden sind, dad. gek., daß jeder Rahmen in der einen Ecke eine Querbohrung ohne Verb. mit der vom Rahmen gebildeten Kammer, in der zweiten Ecke eine Querbohrung nur durch die Hinterwand des Rahmens mit Verb.-Kanal zur innerhalb des Rahmens gebildeten Kammer, in der dritten Ecke eine Bohrung wie in der ersten Ecke u. in der vierten Ecke eine Bohrung durch die Vorderwand des Rahmens mit Verb.-Kanal zur innerhalb des Rahmens gebildeten Kammer aufweist u. die Rahmen derart zusammengesetzt sind, daß die aneinanderliegenden Ecken von vier aufeinanderfolgenden Rahmen immer eine Reihe bilden, die der bezeichneten Reihenfolge der Ecken im Einzelrahmen entspricht. — Die Vorr. eignet sich zum Dialysieren der bei der Viscoseherst. anfallenden Natronlauge oder der beim Waschen der Rohcellulose mit Lauge anfallenden Rohlauge. (D. R. P. 546 824 Kl. 12d vom 10/12. 1927, ausg. 17/3. 1932. Holl. Prior. 2/2. 1927.) DREWS.

Frederick George Seeley, Capel St. Mary, Ipswich, *Filter*. Die Filterelemente

weisen eine hohle zylindr. Form auf, sind rotierbar gegen feststehende Schaber angeordnet u. stehen in Verb. mit einer Pumpe. Die näher beschriebene Vorr. eignet sich besonders zur Verarbeitung von viscosen oder klebrigen Fl. (E. P. 367 358 vom 17/11. 1930, ausg. 17/3. 1932.) DREWS.

Soc. An. D'Exploitations des Procédés Lurgi, Frankreich, *Durchführung von Gasreaktionen*. Zur Herbeiführung von elektrochem. Rkk. zwischen den Gasen eines Gasgemisches führt man die Gase durch einen Raum, in dem eine positive leuchtende elektr. Entladung vor sich geht. Die Entfernung der Rk.-Prodd. geschieht in dem gleichen oder in einem besonderen elektr. Feld. Zur Begünstigung der Rk. mischt man den Gasen Reaktionsbeschleuniger zu, wie z. B. suspendierte elektr. geladene Teilchen. (F. P. 714 534 vom 21/3. 1931, ausg. 16/11. 1931. D. Prior. 2/4. 1930.) GEISZLER.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, *Erhöhung der Wirksamkeit von Adsorptionserden*. Fullererde, Floridaerde, Ton, Bentonit, Bauxit, Infusorienerde o. dgl. werden bzgl. ihrer Wirksamkeit bei der Behandlung von KW-stoffölen verbessert, wenn man sie mit verd. HF behandelt. Die günstigste Konz. für die HF liegt zwischen 0,02 u. 1,0%. (A. P. 1 844 476 vom 26/7. 1927, ausg. 9/2. 1932.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Entfernen von Gasen und Dämpfen aus großerflächigen Körpern*. Gase u. Dämpfe, z. B. von Solventnaphtha, werden aus akt. Kohle, Silicagel o. dgl., mit Hilfe von W.-Dampf ausgetrieben. Während der Austreibungsperiode hält man im Adsorber einen höheren Druck aufrecht, als er sich aus den Widerständen der Rohrleitungen u. dem Gegendruck der Entlüftungsleitung des Kondensators ergibt; diesen Zweck erreicht man z. B. durch Einschaltung eines Druckreduzierventiles, eines Drosseldiaphragmas o. dgl. in die Ausgangsleitung des Destillationsapp. oder in die Entlüftungsleitung hinter dem Adsorber. (F. P. 717 850 vom 28/5. 1931, ausg. 14/1. 1932. D. Prior. 12/7. 1930.) DREWS.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Austreiben von Gasen, Dämpfen oder deren Mischungen*, insbesondere von höher siedenden Fl., wie Solventnaphtha, aus großerflächigen Körpern, wie akt. Kohle, Silicagel u. dgl., durch Behandeln mit Dampf unter mehr als 2 at Überdruck. (E. P. 359 868 vom 31/3. 1931, ausg. 19/11. 1931. D. Prior. 12/7. 1930.) PANKOW.

Carrier Engineering Co., Ltd., London, und **John Sharpley Jones**, London, *Herstellung von solchen Produkten, bei denen flüchtige Stoffe verdampft werden*. Man läßt durch den Verdampfungsraum ein Gas zirkulieren, welches ein Lösungsm. für den betreffenden flüchtigen Stoff enthält. Die Temp. u. die Konz. des Stoffes im Lösungsm. u. im umlaufenden Gas werden in geeigneten Grenzen geregelt. (Hierzu vgl. E. P. 322797; C. 1930. I. 2477.) (E. P. 366 968 vom 5/11. 1930, ausg. 10/3. 1932.) DREWS.

[russ.] **Hermann Ost**, Lehrbuch der chem. Technologie. 4. Heft. Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (439 S.) Rbl. 5.—.

III. Elektrotechnik.

Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte, Tirol, und **Paul Schwarzkopf**, Berlin-Charlottenburg, *Elektrischer Widerstandsofen, dessen Heizkörper aus Wolfram oder Wolframlegierungen oder Molybdän oder Molybdänlegierungen besteht*, die außen an einer Behälterwand aus feuerfestem Stoff anliegen, gek. durch einen aus Holzkohle oder anderen nicht leitenden Kohlearten bestehenden Schutzmantel unmittelbar um den Heizkörper u. den Behälter. — Eine Oxydation des Heizwiderstandsmaterials soll vermieden werden. Durch unmittelbare Berührung der Heizdrähte mit dem zu erhitzenden Behälter wird eine gute Wärmeübertragung gewährleistet. Zur Verhinderung eines Stromdurchanges durch die Kohleschicht zwischen den Widerstandsdrähten setzt man der Kohle nach D. R. P. 544 914 hochschmelzende elektr. nicht leitende Oxyde zu. Um immer das richtige Mischungsverhältnis zwischen Kohle u. Oxyden aufrecht zu erhalten, wird der durch Vergasung der Kohle entstehende Kohleverlust durch Nachfüllen frischer Kohle dauernd ersetzt. (D. R. P. 518 666 Kl. 21h vom 17/6. 1926, ausg. 18/2. 1931 und D. R. P. 544 914 [Zus. Pat.] Kl. 21h vom 12/5. 1927, ausg. 23/2. 1932.) GEISZLER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Nicht schraubenförmig herabhängende Glühkörper aus schwer schmelzbarem Metall*. Der Körper, z. B. aus W., in welchem sich mindestens ein Drahtkern, auf den der Glühkörper aufgewickelt wird,

befindet, wird vor Einführen in die Glühlampe auf eine Temp. erhitzt, die unter der Rekrystallisationstemp. des Metalles liegt, aber hoch genug ist, um die beim Aufwickeln entstandenen Spannungen aufzuheben, worauf der Kern herausgezogen wird. (Poln. P. 12 779 vom 7/1. 1927, ausg. 20/1. 1931. Holl. Prior. 15/2. 1926.) SCHÖNF.

General Electric Co. Ltd., London, übert. von: **Patent-Treuhand Ges. für Elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Überziehen von hochschmelzenden Metallen mit Rhenium*. Die Drähte, Bänder o. dgl. der zu überziehenden Metalle, z. B. W, werden im Dampf einer Rheniumverb., z. B. eines Halogenides des Re, u. in Ggw. eines neutralen oder reduzierenden oder neutralen u. reduzierenden Gases, wie H_2 u. N_2 , auf mehr als 2000° , fast bis zum F. des Re erhitzt. Beim Verwenden von aus Einkristallen bestehenden Drähten des hochschm. Metalles besteht auch der Überzug von Re aus einem Krystall. (E. P. 364 502 vom 4/6. 1931, ausg. 28/1. 1932. D. Prior. 8/7. 1930.) KÜHLING.

N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Entkrystallisieren von krystallisierten Metallkörpern*, z. B. für die Herst. von Glühlampendrähten. Die Körper werden so lange der mechan. Behandlung u. Erhitzung unterworfen, bis sie über den polykrystallinen Zustand wieder zu einem Krystall zusammenwachsen. (Poln. P. 12 666 vom 22/8. 1928, ausg. 20/12. 1930. Holl. Prior. 21/6. 1928.) SCHÖNFELD.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, *Herstellung von Oxydkathoden*. Zur Bldg. eines elektronemittierenden Überzugs von Erdalkalimetall auf der Erdalkalimetalloxydschicht der Elektrode setzt man dem Oxyd ein Reduktionsmittel, wie z. B. Al zu. Man kann die Erdalkalimetallhaut auch durch Einw. einer KW-stoffatmosphäre auf dem Oxydüberzug erzeugen. (F. P. 718 618 vom 13/6. 1931, ausg. 27/1. 1932. D. Prior. 27/11. 1930.) GEISZLER.

Radioaktienges. D. S. Loewe, Heinz Benjamin und Erwin Ehrig, Deutschland, *Kathode für Entladungsröhren*. Der Kerndraht aus schwer schmelzendem Metall, z. B. aus Pt, Ni oder einer Ni-Cr-Legierung wird zunächst mit einer W-Verb., z. B. einem W-Oxyd oder mit einem Wolframat, z. B. mit $BaWO_4$, überzogen, indem man den Draht durch eine Lsg. oder Aufschlammung der W-Verb. führt u. hierauf in einer aus einem inerten Gas, z. B. N_2 oder einem Edelgas gebildeten Atmosphäre trocknet. Nach der Montage des Drahtes in der Röhre schlägt man auf ihm Ba aus der Dampfphase nieder. (F. P. 718 758 vom 17/6. 1931, ausg. 28/1. 1932. D. Prior. 18/6. 1930.) GEISZLER.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Emil Gideon Widell**, Bloomfield, New Jersey, *Glückkathode für Entladungsröhren*. Um zur Beheizung der Elektrode Wechselstrom verwenden zu können, überzieht man einen dünnen Heizdraht mit einer dicken Schicht aus einem elektronemittierenden Material, das eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. (Can. P. 286 471 vom 14/4. 1927, ausg. 15/1. 1929.) GEISZLER.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Malcolm N. Rich und Ernest Anton Lederer**, East Orange, New Jersey, *Glückkathoden für Entladungsröhren*. Zur Aktivierung von aus W mit einem Geh. an C u. ThO_2 bestehenden Drähten, entfernt man den C-Geh. durch ein kurzzeitiges Glühen in einer H_2 -Atmosphäre bei Temp. zwischen 1500 u. 2000° . (Can. P. 286 474 vom 30/4. 1927, ausg. 15/1. 1929.) GEISZLER.

Radio-Röhren-Laboratorium Dr. Nickel G. m. b. H., Berlin-Marienfelde, *Verfahren zur Herstellung von teilweise aus Isolierstoff bestehenden Glühelktroden für Entladungsgefäße*, dad. gek., daß der während des Betriebes geheizte isolierende Träger für die emittierende Schicht vor deren Aufbringung u. vor dem Einbau in das Gefäß bei vermindertem Druck, gegebenenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre, geglüht wird. — Das Entgasen der Kathode soll erleichtert werden. (D. R. P. 544 675 Kl. 21 g vom 6/8. 1927, ausg. 20/2. 1932.) GEISZLER.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, übert. von: **Joseph Slepian**, Pittsburgh, *Kupferoxydgleichrichter*. Er enthält ein gegen den Elektrolyt inertes faseriges Material, z. B. Asbest. Überdies ist ein Vorratsbehälter für den Elektrolyt vorgesehen. (Can. P. 290 991 vom 27/10. 1928, ausg. 2/7. 1929.) DREWS.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Elektrischer Kondensator*, dad. gek., daß das Dielektrikum ganz oder teilweise aus Rutil oder anderen, eine ähnlich hohe DE. aufweisenden Titanverbb. besteht. (D. R. P. 545 402 Kl. 21 g vom 5/3. 1925, ausg. 29/2. 1932.) GEISZLER.

Westinghouse Brake & Saxby Signal Co. Ltd., London, *Radiodetektor*, dessen Körper aus einer Metallverb. besteht, welche Überzüge des in der Verb. enthaltenen Metalls an zwei voneinander getrennten Teilen ihrer Oberfläche trägt. — An einem Stück von Cu_2O wird ein Teil der Oberfläche zu metall. Cu reduziert. (D. R. P. 545 615 Kl. 21a vom 14/9. 1929, ausg. 3/3. 1932. A. Prior. 27/9. 1928.) GEISLER.

Carl Drucker und Alexis Finkelstein, Galvanische Elemente und Akkumulatoren. Darst. d. Theorie u. Technik nebst Patentrog. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1932. (VII, 425 S.) gr. 8°. M. 34.—; Lw. M. 36.—.

V. Anorganische Industrie.

H. Cerckel, *Herstellung von Ammonsulfat in großem Maßstab nach dem System Lecocq*. Beschreibung einer Anlage zur Herst. von 150 t Ammonsulfat/Tag aus synthet. NH_3 . (Gas World 96. Nr. 2483. Suppl. 32—33. 5/3. 1932.) SCHUSTER.

Drägerwerk, Heinr. & Bernh. Dräger, Lübeck, *Herstellung von definierten Hydraten der Alkalisuperoxyde*, 1. darin bestehend, daß die einzelnen Glieder der möglichen Hydratreihen durch an sich bekannte isotherme Dest. in der Weise hergestellt werden, daß die Ausgangsstoffe in eine Atmosphäre gebracht werden, deren W.-Dampfdruck bestimmt ist durch sich an ihrem W.-Dampfdruck mit der Konz. kontinuierlich ändernde, genau einstellbare Lösungsgemische, wie z. B. H_2SO_4 -W., H_3PO_4 -W. o. dgl. — 2. dad. gek., daß, ausgehend von niedrigeren Hydraten oder dem Anhydrid, diesen durch isotherme Dest. W. zugeführt wird. — 3. dad. gek., daß der W.-Austausch im Vakuum vorgenommen wird. (D. R. P. 546117 Kl. 12i vom 11/1. 1928, ausg. 10/3. 1932.) DREWS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Frederick Alexander Ferrier Crawford**, **Salcoats**, und **William Arthur Percival Challenor**, **Salcoats**, *Herstellung von Kontaktschwefelsäure mittels Vanadinkontakten*. Die gegebenenfalls zuvor vom Staub befreiten Röstgase werden lediglich auf die für den Kontaktprozeß benötigte Temp. gekühlt. Der V-Kontakt wird nach den Angaben des E. P. 337761; C. 1931. I. 827 hergestellt. (E. P. 367 381 vom 19/8. 1930, ausg. 17/3. 1932.) DREWS.

American Chemical Paint Co., **Ambler**, Pennsylvania, übert. von: **Newport Co.**, **Carrollville**, Wisconsin, übert. von: **John G. Schmidt** und **Henry R. Lee**, **South Milwaukee**, Wisconsin, V. St. A., *Verhinderung der Auflösung von Eisen und Stahl in Schwefelsäure*. Zum Referat über E. P. 259 200; C. 1927. I. 1053 wird nachgetragen, daß die H_2SO_4 weniger als 90%ig sein muß u. daß weniger als 1% (auf H_2SO_4 bezogen) an Thioharnstoff oder Ditylthioharnstoff zugesetzt wird. (Can. P. 290 771 vom 24/10. 1927, ausg. 25/6. 1929.) EBEN.

Lazote Inc., **Wilmington**, übert. von: **Alfred T. Larson**, **Wilmington**, *Katalysator für die Ammoniaksynthese*. Der Katalysator enthält das Red.-Prod. einer geschmolzenen Mischung von Fe-Oxyd, K_2O , MgO u. Cr-Oxyd; er enthält zweckmäßig 0,25—2 Mol K, 20—40 Mol Mg u. 0,5—5 Mol Cr. (Hierzu vgl. A. PP. 1667322 u. 1667323; C. 1928. I. 2981.) (Can. P. 290 819 vom 23/12. 1927, ausg. 25/6. 1929.) DREWS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Ammoniumchlorid*. Aus Ammoniakwasser in geringem Überschuß u. roher HCl hergestellte Lsgg. von NH_4Cl werden auf eine Konz. von etwa 13° Bé eingedampft u. der h. Lsg. 0,4—0,6% (vom Gewicht der Lsg.) PbO oder Pb_3O_4 zugesetzt. Die Bleiverbb. lösen sich in der h. Lsg. von NH_4Cl u. scheiden unerwünschte Beimengungen, besonders Fe, ab. (E. P. 363 687 vom 20/6. 1930, ausg. 21/1. 1932. A. Prior. 20/6. 1929.) KÜHLING.

Hösch-Kölnneussen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, **Bergbauverwaltung**, **Deutschland**, *Ammoniumsulfat*. Durch ein den Ejektor umgebendes Rohr wird ein Strom von, gegebenenfalls, gekühlter Druckluft bzw. Druckgas in den unteren Teil des Sättigers geleitet. Beim Austritt aus den Rohroöffnungen entspannt sich der Druck u. kühlt sich u. die Lauge ab. Das Verf. bewirkt die Bldg. von grobkörnigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (F. P. 717 883 vom 28/5. 1931, ausg. 15/1. 1932. D. Prior. 5/6. u. 31/7. 1930.) KÜHLING.

Koppers Co., **Pittsburgh**, V. St. A., übert. von: **Christian Johannes Hansen**, **Essen**, *Herstellung von Ammoniumsulfat*. Die Herst. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch Umsetzung einer oder mehrerer Schwefelsauerstoffverb., wie Bisulfid, Thiosulfat, Polythionat, Thiocyanat, SO_2 u. Ammoniumverb., wird in Gefäßen ausgeführt, deren Innenwände

aus gegebenenfalls noch Cu oder Mo enthaltenden Legierungen von Cr u. Ni oder aus Chromnickelstahl bestehen. Empfehlenswert ist es, Mischungen zu verwenden, welche mehr als die der ursprünglich vorhandenen Ammoniumverb. äquivalente Menge Schwefelverb. enthalten u. die Umsetzung nicht völlig zu beendigen. (A. P. 1 843 220 vom 2/8. 1929, ausg. 2/2. 1932. D. Prior. 29/5. 1929.)
KÜHLING.

Julien Bellay, Brüssel, *Herstellung von zur Gewinnung von Wasserstoff geeigneten Natronkalk*. Ungelöschter Kalk wird bei 96° mit einer Sodalg. behandelt. Das sich abscheidende Prod. wird in Formen gebracht, in denen es lagenweise mit Kalkmilch besprengt wird. (Can. P. 291 307 vom 14/6. 1928, ausg. 16/7. 1929.)
DREWS.

Lazote Inc., Wilmington, übert. von: **Roger Williams**, Wilmington, *Gewinnung von Wasserstoff*. Ein Gemisch von W.-Dampf u. KW-stoff wird bei unterhalb 700° liegenden Tempp. über einen aus Ni u. Cr-Oxyd bestehenden Kontakt geleitet. (Can. P. 289 485 vom 4/6. 1927, ausg. 7/5. 1929.)
DREWS.

Canadian Salt Co. Ltd., Windsor, übert. von: **David Arthur Pritchard**, Sandwich, *Verarbeitung von Atznatronlösungen*. Eingedampfte NaOH-Lsgg. werden mit einem oder mehreren Salzen der H₂SO₄ oder mit dieser selbst behandelt, wobei der größte Teil des in der Lsg. enthaltenen NaCl gefällt wird. Die Salze der H₂SO₄ werden zweckmäßig in wasserfreier Form zugesetzt. Aus der Lsg. wird anschließend festes NaOH gewonnen. (Can. P. 290 990 vom 6/7. 1928, ausg. 2/7. 1929.)
DREWS.

Lavender Brothers & Co. (Dehydrations) Ltd., Manchester, und **Alec Edward Shermann**, Manchester, *Herstellung einer Calciumchlorid enthaltenden Masse*. In einen porige Stoffe, wie stückigen bzw. gepulverten Koks oder Bimsstein, enthaltenden Behälter läßt man nach dem Evakuieren geschmolzenes CaCl₂ einlaufen. Die erhaltene M. dient als Entwässerungsmittel. (E. P. 367 654 vom 19/5. 1931, ausg. 17/3. 1932.)
DREWS.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **Walter O. Borchardt**, Mountain Lakes, *Konzentration von barythaltigen Stoffen*. Zu A. P. 1585756; C. 1931. I. 3284 ist nachzutragen, daß die Flotation der breiartigen M. nach dem Ausflocken der kolloidalen Stoffe in Ggw. von Baumwollsaatölpech erfolgt. (Can. P. 289 078 vom 26/10. 1927, ausg. 23/4. 1929.)
DREWS.

Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Erdalkalimetallverbindungen*. Zur Herst. von Erdalkalimetallverb., insbesondere des Al aus Rohprodd. durch Verflüchtigung in Form von Halogeniden oder Halogeniddoppelverb., werden die Rohprodd. mit Brennstoff vermischst u. unter Zuführung der Halogenide, wie Fluoride, Chloride usw. enthaltenden Stoffe in der Drehtrommel behandelt, wobei die erforderliche Rk.-Wärme durch stufenweise Verbrennung des zugesetzten Brennstoffes erzeugt wird. Die sich verflüchtigenden Verb. können z. B. bei der Herst. von künstlichem Kryolith verwertet werden. (Poln. P. 12 556 vom 10/1. 1929, ausg. 25/11. 1930. D. Prior. 14/1. 1928.)
SCHÖNFELD.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Basil T. Horsfield**, Badin, *Gewinnung von reiner Tonerde*. Das die rohe Tonerde enthaltende geschmolzene Ausgangsmaterial wird zur Beseitigung oxyd. Verunreinigungen mit geeigneten Red.-Mitteln behandelt, so daß eine Tonerdeschlacke mit nicht mehr als 5% Verunreinigungen erhalten wird. Die feste u. zerkleinerte Schlacke wird zur Lsg. eines Teiles der Verunreinigungen mit Säure behandelt, während der Rest in fein verteilter fester Form durch Dekantieren abgetrennt wird. (Hierzu vgl. A. P. 1618105; C. 1927. I. 2470.) (Can. P. 289 007 vom 8/9. 1926, ausg. 23/4. 1929.)
DREWS.

Wilhelm Prandtl, München, *Trennung von Hafnium und Zirkonium*, 1. dad. gek., daß die sauren, neutralen oder alk. Lsgg. dieser Metalle mit l. Ferrocyaniden fraktioniert gefällt u. das so angereicherte Hafniumferrocyanid abgetrennt wird. — 2. gek. durch die Zugabe organ. Säuren, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, vor der Fällung. (D. R. P. 546 215 Kl. 12m vom 7/6. 1931, ausg. 10/3. 1932.)
DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Rudolf Schneider, *Über die Schwindung keramischer Massen*. Allgemeine Ausführungen über Trocknung. (Keram. Rdsch. 40. 142—44. 17/3. 1932. Frechen.) SALM.

Alberto Pellacini, *Die Theorie des Trocknens*. (Corriere dei Ceramisti 12. 325—28. 1931. Parma.) G. WEISS.

J. E. Hansen, *Die Technik des Emaillierens*. Beschreibung der Rohstoffe, Verff.

u. Einrichtungen zum Emaillieren. (Brit. ind. Finishing 2. 126—29. 146—48. 170—74. 215—19. 253—56. 3. 5—9. 1932.) SALMANG.

A. S. Watts und **J. L. Carruthers**, *Laboratoriumsversuchsöfen*. Beschreibung von 3 Öfen mit niederschlagender Flamme. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 154—57. Febr. 1932. Columbus, Ohio, Univ.) SALMANG.

W. Harry Vaughan und **J. P. Breen**, *Entwurf und Erprobung eines Laboratoriumsofens*. Beschreibung eines mit Naturgas betriebenen Ofens. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 149—53. Febr. 1932. Atlanta, Georgia, School of Technol.) SALMANG.

Bartel Granigg, *Granite und Syenite als Rohstoffe der Glas- und keramischen Industrie*. Besprechung der Aufbereitung mit Rücksicht auf den Fe-Geh. Mit Hilfe eines Schneckenscheiders, der beschrieben u. abgebildet wird, ist Verbesserung der Fe-Abscheidung möglich. (Sprechsaal 65. 155—58. Giorn. Chim. ind. appl. 14. 121—24. März 1932. Leoben, Montanist. Hochschule.) SALMANG.

A. S. Gotlib, *Gegen unrichtige Bewertung von Alkalisurrogaten*. Polem. Betrachtungen über die wirtschaftlichen Vorteile der Anwendung von Nephelinen in der russ. Glasindustrie. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i steklo] 7. Nr. 4—5. 1931.) KLEVER.

J. T. Howarth und **W. E. S. Turner**, *Die Dissoziation von Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat*. (Vgl. C. 1931. I. 2917.) Li_2CO_3 hat schon bei 1100° einen Hg-Druck von 134 mm, Na_2CO_3 bei 1400° nur 66 mm, während K_2CO_3 dann erst 35 mm Hg Teil-Druck hat. (Journ. Soc. Glass Technol. 15. 360—64. Dez. 1931. Sheffield, Univ., Dep. of Glass Technology.) SALMANG.

W. Hänlein, *Über das spezifische Gewicht von Glas in Abhängigkeit von der Temperatur*. Die D. wurde nach der Auftriebsmethode bestimmt. Ein Glaskörper wurde an dem Balken einer Waage aufgehängt u. tauchte in eine Schmelze, die das Glas nicht angriff. Von 380 — 700° wurde ein Eutektikum von LiCl u. KCl, von 700 — 1100° ein solches von NaCl u. KCl, u. von 800 — 1400° NaCl verwendet. Ein Kalk-Magnesiaglas u. ein Hartglas ergaben D.-Temp.-Kurven, welche je aus 2 Geraden bestanden, die sich im Transformationspunkt brachen. In diesem Punkte steigerte sich die Ausdehnung auf den 3—6-fachen Betrag. Ein Aggregationspunkt wurde nicht gefunden. (Glastechn. Ber. 10. 126—30. März 1932. Berlin-Siemensstadt, Osram G. m. b. H.) SALMANG.

S. C. Waterton, *Über das spezifische Volumen einiger Zweistoffgläser*. Das spezif. Volum des Glases (V_g), die % $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (x), die % SiO_2 (y), das spezif. Volum glasiger SiO_2 (V_s) u. 2 Konstanten (a u. b) lassen sich in der Gleichung zusammenfassen: $[V_g - (y/100) \cdot V_s] / x = a(x/V_g)^{1/2} + b$. Sie gilt für die Gläser der Reihe $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Trägt man den links vom Bruchstrich stehenden Quotienten u. das Prod. rechts von ihm (ohne b) gegeneinander auf, so erhält man eine gebrochene Gerade, welche erweist, daß außer $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ noch die Verb. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ u. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ im Glase vorliegen müssen. Letztere wurde bisher nicht frei gefunden. Bei Anwendung dieser Gleichung auf das System $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ergibt sich das Vork. einer Verb. $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Das würde die Stabilität von Borosilicatgläsern erklären. (Journ. Soc. Glass Technol. 15. 354—60. Dez. 1931. Sheffield, Univ., Departm. of Glass Technology.) SALMANG.

Lisa Honigmann, *Über die Vorgänge beim Säuremattieren von Gläsern*. Die für das Ätzen von Glas aufgestellte Schutzschichttheorie wurde als richtig befunden. Besonders die bis jetzt nur theoret. Annahme, daß die Schutzkristalle sich als Hohlformen ausbilden, wurde experimentell bestätigt. Die Keime für die Schutzkristallbildung setzen sich aber unmittelbar ans Glas an. Das Verh. der verschiedenen Ätzen [NaF -, KF - u. $(\text{NH}_4)\text{F}$ -] wurde untersucht. Es wurde gezeigt, daß gut streuende Mattflächen dann zu erwarten sind, wenn die Löslichkeit u. die durch die Übersättigung des Rk.-Prod. bedingte Keimzahl u. Wachstumsgeschwindigkeit gerade so groß sind, daß die Keime unabhängig von ihren Nachbarkristallen an der Glasoberfläche wachsen können, u. nicht dann, wenn das Rk.-Prod. sehr schwer l. ist. Zu viele Keime rufen zu feine, u. zu wenig Keime zu grobe Mattierung hervor. In beiden Fällen ist die Lichtstreuung schlecht. Kristalle mit vielen schrägen Flächen rauhen beim Ätzen das Glas viel mehr u. unterschiedlicher auf, als Schutzkristalle mit parallelen Flächen. In ersterem Falle wird das Licht an den Mattflächen sehr oft gebeugt u. reflektiert, also gut diffus zerstreut, im zweiten Falle wenig, also schlecht zerstreut. Man kann den Matteffekt verstärken, wenn man das Überschreiten der Sättigungskonz. der sich bildenden Rk.-Prodd. durch Zugabe der einen oder anderen Ionenart oder durch Zugabe des undissoziierten Salzes beschleunigt. Man kann die Strukturen beliebig verstärken, wenn man eines der Rk.-Prodd. dem Mattbad von vornherein zusetzt. Hierdurch wird auch

bewiesen, daß die Rk.-Prodd. Silicofluoride oder Fluoride, aber keine Doppelfluoride sind. Die Ergebnisse wurden an 3-Stoffgläsern mit konstantem Alkaligeh. u. verändertem Geh. an 2- u. 3-wertigen Oxyden bestätigt. (Glastechn. Ber. **10**. 154—82. März 1932. Berlin-Siemensstadt, Osram G. m. b. H.)

SALMANG.

L. von Reis, *Probleme des Glaspolierens*. Beim Schleifen des Glases werden auf mechan. Wege mehrere mm oder Zehntel mm Werkstoff fortgenommen, beim Polieren zuletzt nur Milliontel mm. Hierbei spielen chem. Vorgänge anscheinend eine ebenso wichtige Rolle, wie mechan., Erforschung des Poliervorganges fehlt bisher. Der vom Polieren einsetzende Feinschliff erfolgt in 4—20 Stufen, wobei zuweilen zuletzt Schmirgel oder Granat genommen werden. Besprechung der Einflüsse auf den Poliervorgang: Einfluß von Vorschleiff, Geschwindigkeit, Druck des Poliertellers, Temp. beim Polieren u. Beschaffenheit des Poliermittels. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **76**. 181—83. 20/2. 1932. Herzogenrath.)

SALMANG.

A. Bresser, *Sicherheitsglas*. (Vgl. C. **1932**. I. 1566.) Allgemeine Übersicht. (Keram. Rdsch. **40**. 124—25. 10/3. 1932. Berlin.)

SALMANG.

Félix Chalmel, *Die wissenschaftlichen Methoden zur Untersuchung der Tone auf Grund der gleichzeitigen Verwendung der chemischen Analyse, der mikroskopischen Untersuchung und des keramischen Versuchs*. Alle Tone werden an Hand eines Diagramms nach ihrer Zus. geordnet. Dann werden von 16 Tönen solche Diagramme, mkr. Bilder u. Angaben über ihr Brennverh. gemacht. (Céramique [1] **35**. 53—71. März 1932. Groupement des fabricants du carreau de grès cérame.)

SALMANG.

Stuart M. Phelps, *Untersuchung über die Schwindung von Diasportonen*. Teil II. (I. vgl. C. **1926**. II. 2995.) Zur Vermeidung des Brennens bei ungewöhnlich hohen Temp. für längere Zeit empfiehlt Vf. feine Zerkleinerung, Verformung unter hohem Druck, Beimischen von Phosphaten u. Brennen bei Kegel 18—20. (Journ. Amer. ceram. Soc. **15**. 96—106. Febr. 1932. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)

SALMANG.

L. A. Schmelew, *Quellen und Verarbeitungszustand der Tone*. Ein Zylinder, auf den eine graduierte Capillare dicht aufgesetzt werden kann, enthält als Boden eine feinporige keram. Platte, auf die 2 g Ton fest aufgestampft werden. Der Zylinder wird dann bis zu einer Marke der Capillare mit Hg gefüllt u. in W. gesetzt. Das W. steigt durch die keram. Platte in den Ton, welcher quillt u. durch Vermehrung des eigenen Volumens das Hg in der Capillare hochtreibt. Der so ermittelte Quellwert der einzelnen Tone ist verschieden, aber klein. Die Tone saugen so viel W. an, als ihrem Verarbeitungszustand entspricht. Leerraum ist dann im Ton nicht vorhanden, sondern alle Poren sind gefüllt. Ist mehr W. zugegen, so treibt es die Teilchen auseinander, umgekehrt bleiben luftgefüllte Räume. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **13**. 61—68. Febr. 1932. Leningrad, Keram. Forschungsinst.)

SALMANG.

R. Rademacher und E. Goebel, *Über das neue zweistufige Brenn- und Aufbereitungsverfahren für Neuroder Schiefer-ton*. Beschreibung des magnet. Aufbereitungsverf. Die vom Feinsten befreiten, meist erbsgroßen Stücke werden bei 400° geröstet, wobei alles Fe₂O₃ in Fe₃O₄ übergeht, das magnet. abgeschieden wird. Dann erst erfolgt die Röstung bei hohen Temp. (Feuerfest **8**. 1—6. Jan. 1932.)

SALMANG.

Cosimo Ettore, *Die gebrannten Erden. (Einfluß des Kalkes)*. Kalk, besonders kohlen-saurer Kalk, vermindert die Haltbarkeit der keram. Massen, wenn er einen gewissen Prozentsatz, der je nach Verwendungszweck der Massen schwankt, übersteigt. Sehr störend wirken bei schlecht gesiebtem Material kleine Kalkklümpchen. (Corriere dei Ceramisti **12**. 343—47. 1931.)

G. WEISS.

—, *Die Verwendung der Tonerde für hochfeuerfeste Zwecke*. (Sprechsaal **65**. 115—16. 18/2. 1932.)

SALMANG.

—, *Die Herstellung von Fosalsilsteinen*. Beschreibung der Herst. von Moler-Isoliersteinen. (Engineering **133**. 231—32. 19/2. 1932.)

SALMANG.

F. H. Norton, *Hochgebrannte feuerfeste Kaolinsteine*. Kaolin hat Bedeutung als Rohstoff für feuerfeste Stoffe für Dampfkessel, Glasöfen, Tiegel, Mörtel usw. (Trans. A. S. M. E. Fuel Steam Power **53**. 173—75. 1931.)

SALMANG.

R. K. Hursh, *Vergleich des Widerstandes feuerfester Stoffe gegen Kohlenaschen*. Änderung der reduzierenden Atmosphäre änderte wenig an der Verschlackung. Gut wärmeleitende Stoffe bilden an ihrer Oberfläche viscose Schlackenschichten, welche vor weiterem Angriff schützen, bei Schamottesteinen wurde allerdings auch das Gegenteil gefunden. Geh. des Steins an fl. Phase begünstigt die Verschlackung, wenig verdichtete hochfeuerfeste Steine verschlacken leicht. In gleichem Sinne wirkt Erhöhung der Ofentemp. Auch hier fielen die Verss. mit Schamottesteinen aus der Reihe. Im allgemeinen

waren trocken gepreßte oder mit wenig W. verformte Steine besser als handgeformte. Alle Angaben beziehen sich nur auf eine einzige Schlacke. (Trans. A. S. M. E. Fuel Steam Power **53**. 297—300. 1931. Urbana, Ill.) SALMANG.

Ralph A. Sherman, *Eine Untersuchung über die Bedingungen der Anwendung feuerfester Stoffe in Dampfkesselanlagen*. Umfassende Darst. der Eigg. feuerfester Stoffe, der Dampfkesselsysteme, Temp., Zus. der Ofengase, Temp. u. Wärmedurchgang durch die feuerfesten Stoffe, Schlacken u. deren Bldg., sowie Zus. des Baues der Öfen u. der Verschlackung. (U. S. Dept. Commerce Bureau Mines. Bull. **334**. 141 Seiten. 1932.) SALMANG.

Th. Klehe, *Die Rohstoffe für hochwertigen Portlandzement*. (Vgl. C. 1932. I. 1702.) (Tonind.-Ztg. **56**. 275—77. 7/3. 1932.) SALMANG.

F. Killig, *Wiederholtes Abbinden von Portlandzement*. (Vgl. C. 1931. II. 2043.) Das wiederholte Abbinden von Zement, der mit unzureichender W.-Menge angemacht wurde, wird an Zementmörteln untersucht. Bei reinem Zement sind beim zweiten Abbinden noch 41—78% der Ausgangsfestigkeit nach 28 Tagen kombinierter Lagerung erreichbar, nach dem dritten Abbinden noch 28—35%. Die Dauer der Lagerung scheint ohne Einfluß zu sein. Abgebundene Zementmörtel zeigen in mageren Mischungen nur Spuren von nochmaligem Abbinden u. von Festigkeiten. Dagegen zeigen feste Mischungen nach Wiederabbinden 20—30% ihrer Ausgangsfestigkeit, was durch einen Vers. mit einem 44 Jahre alten Mörtel 1:2 erläutert wird. (Zement **21**. 148—51. 17/3. 1932.) SALMANG.

Edmund Shaw, *Was die Theorie vom Wasser-Zementverhältnis dem Erzeuger von Zuschlägen sagt*. Übersicht über die Festigkeit von Beton in Abhängigkeit von den Änderungen in der Zus. (Rock Products **35**. Nr. 4. 47—49. 27/2. 1932.) SALMANG.

Katsuzo Koyanagi, *Nebenproduktgips als Zementabbinderverzögerer*. Gips fällt bei der Superphosphatfabrikation ab mit einem Geh. an H_2PO_4 . Trotz ihrer geringen Menge stört sie die Hydratation von Ca-Aluminat, das der wichtigste Bestandteil für den Abbindevorgang ist. Der im Zement vorhandene oder durch Hydratation entstandene freie Kalk bindet wasserlösliche H_2PO_4 schnell zu $Ca_3(PO_4)_2$, ab. Sie kann deshalb keinen schädlichen Einfluß auf die Ca-Silicathydrate, welche die Erhärtung bedingen, ausüben. Um den bei der Superphosphatfabrikation abfallenden Gips als Mühlenezusatz in der Zementfabrikation verwenden zu können, genügt es, die darin vorhandene Phosphorsäure zu neutralisieren. (Rock Products **35**. Nr. 2. 32—36. 30/1. 1932. Toyko, Chichibu Cement Co.) SALMANG.

F. O. Anderegg, *Kalk und Portlandzement für Mauermörtel*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1932. I. 1139.) Es werden Mischungsverhältnisse von Kalk u. Zement u. deren Eigg. angegeben. (Rock Products **35**. Nr. 4. 46. 27/2. 1932. Pittsburgh, Pa.) SALMANG.

Inge Lyse, *Vereinfachung der Zusammenstellung und Kontrolle von Betonmischungen*. Angabe von Formeln u. Diagrammen zur Berechnung. (Engin. News-Record **108**. 248—49. 18/2. 1932. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) SALMANG.

Walter L. Shearer, *Messung und Kontrolle der Konsistenz von Schlickern und Glasuren*. Abbildung von 2 Plastometern für fl. u. plast. Massen. (Ceramic Age **19**. 68—70. Febr. 1932. Trenton, N. J.) SALMANG.

Willi M. Cohn, *Über eine neue Lichtquelle für Absorptionsmessungen von Gläsern im Blau und Ultraviolett*. Beschreibung einer Th-Lampe, in der durch Bombardement des Th durch Kathodenstrahlen blaues Licht erzeugt wird. Die Lampen können wie üblich geschlossen sein, oder offen bei anhaltender Evakuierung gebraucht werden. Das Spektrum ist von 2200—6000 Å konstant mit einem Maximum der Intensität bei 4500 Å. Der Energiebedarf, aber auch die Intensität ist gering. (Journ. Amer. ceram. Soc. **15**. 122—25. Febr. 1932. Berlin, Institut für Strahlenforschung d. Univ.) SALMANG.

George A. Wills, *Ein Versuch zur Prüfung von Tonmassen und Rohstoffen auf Laboratoriumsgrundlage*. Beschreibung eines Versuchsstückes, dessen Form besonders geeignet zur Erprobung keram. Verwendbarkeit ist. (Journ. Amer. ceram. Soc. **15**. 135—39. Febr. 1932. Ford City, Pa., ELJER Co.) SALMANG.

Katsuzo Koyanagi, *Entspricht die Vorschrift für die Standardprüfung der wahren Festigkeit von Portlandzement?* Die Festigkeit eines Zements im Mörtel entspricht nicht immer seiner Festigkeit im Beton, wie an 8 Zementen gezeigt wird. Wahrscheinlich ist die Best. der Biegefestigkeit von Prismen, welche plast. verformt wurden, besser als die jetzt übliche erdfeuchte Verformung. (Rock Products **35**. Nr. 3. 61. 13/2. 1932. Tokyo, Japan, Chichibu Cement Co.) SALMANG.

Ernst Rissel, *Über die Bewertung der Kochprobe in der Zementprüfung.* Die Kochprobe gilt als zuverlässige Schnellprobe für die Raumbeständigkeit. Der Kuchen muß nach der Behandlung völlig rissfrei, klingend hart u. scharfkantig sein. Die meisten Zemente erfüllen diese Forderung. (Tonind.-Ztg. 56. 249—51. 29/2. 1932.) SALMANG.

Stanley Skowronski, Randwick bei Sidney, Australien, *Verfahren zum Verzieren von Oberflächen* aus Glas, Keramik oder Stein, dad. gek., daß man mittels Sandstrahls mehrstufige Tiefreliefs von Ornamenten, Figuren usw. unter Verwendung von 2 oder mehr Schablonen hervorbringt. Die Reliefs können bunt ausgemalt werden. (Aust. P. 25 279/1930 vom 20/2. 1930, ausg. 12/3. 1931.) SARRE.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Friedrich Weckerle**, Weißwasser), *Herstellen plattenförmiger Körper aus Glas*, dad. gek., daß der auf die geeignete Temp. erhitzte Werkstoff in eine Form gegossen u. hierbei gleichzeitig, gegebenenfalls auch noch während des Erstarrens, an den scharf auszubildenden Ecken u. Kanten durch in der Form vorgesehene Haarspalte oder Nuten unter Unterdruckwrgk. gestellt wird. — In der Form ist z. B. zwischen der Bodenplatte u. den Seitenwänden ein rings umlaufender, an eine Saugleitung angeschlossener Stoßkantenspalt vorgesehen. (D. R. P. 546 172 Kl. 32a vom 25/11. 1930, ausg. 10/3. 1932.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung poröser Körper aus Quarz, Glas u. dgl.* durch oberflächliches Zusammensintern von Körnern schwerschw., nicht metall. Stoffe, wie Quarz, Glas u. dgl., an den Berührungspunkten der Körner, dad. gek., daß das körnige Material, vorzugsweise mit von unten nach oben abnehmender Korngröße, auf einen Rost aufgeschichtet wird u. Heizgase mit einer der Sinterungtemp. des Materials entsprechenden Temp. von oben nach unten durch die Schicht hindurchgeleitet werden. — Als Vorr. wird ein Ofen mit abnehmbarem Herd verwendet, dem ein gekühlter Rost als Boden dient. (D. R. P. 545 682 Kl. 80b vom 7/2. 1930, ausg. 4/3. 1932.) KÜHL.

Robert K. Mc Berty, Tarentum, V. St. A., *Leichte Baustoffe.* Fein gepulverter Ton, Talkum, Kieselgur, Schiefer, Bauxit, Al_2O_3 o. dgl. oder Mischungen solcher Stoffe werden mit kristallwasserhaltigen Salzen, wie Na_2CO_3 , $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ o. dgl., gegebenenfalls auch Stärke, Melasse o. dgl. innig gemischt, die Mischungen geformt u. innerhalb der Formen bis zum Verdampfen des Kristallwassers o. dgl. erhitzt. Es bilden sich von zahlreichen Hohlräumen durchsetzte, schaumförmige Erzeugnisse, welche, vorzugsweise durch Brennen, gehärtet werden. (A. P. 1842 186 vom 3/5. 1929, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

Emmett V. Poston, Springfield, V. St. A., *Leichte Baustoffe* u. dgl. Ton, Schiefer o. dgl. bzw. Mischungen solcher Stoffe werden im Rohzustande oder bis zur Bildsamkeit befeuchtet u. gegebenenfalls geformt in sauerstofffreier Atmosphäre je nach der Höhe der Temp. längere oder kürzere Zeit auf zwischen 700 u. 1900° liegende Temp. erhitzt. Es bilden sich porige Massen, welche zu Ziegeln, Röhren u. dgl. verarbeitet werden. (A. P. 1 842 048 vom 28/8. 1929, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

Margalit Andor És Odón Okl. Mérnök-Építőmester, Vállalkozók, Budapest, *Formstücke.* Mischungen von bekannten Füllstoffen, wie grober Sand, Kies, Steinklein u. dgl., u. rasch erhärtendem Zement-, vorzugsweise Aluminiumzementbrei werden in Formen gegossen, deren Innenwände dicht, nicht saugfähig u. gegebenenfalls glatt poliert sind. Die Erzeugnisse sind sehr widerstandsfähig gegen chem., mechan. u. Witterungs-Einww. u. besitzen gegebenenfalls glatte Oberflächen. (Oe. P. 126 396 vom 10/5. 1930, ausg. 25/1. 1932.) KÜHLING.

U. St. Gypsum Co., Chicago, übert. von: **George D. King**, Fort Dodge, V. St. A., *Porige Formkörper.* Gips, ein Erdalkalicarbonat, besonders $CaCO_3$, $Al_2(SO_4)_3$ u. eine aromat. Säure, wie C_6H_5COOH , werden sämtlich in Pulverform gemischt. Die Mischungen sind beim Aufbewahren gut haltbar. Beim Anmachen mit W. entwickelt sich CO_2 , die, wenigstens teilweise, durch das erfolgende Abbinden in der M. zurückgehalten wird. (A. P. 1 844 662 vom 6/9. 1927, ausg. 9/2. 1932.) KÜHLING.

James Joseph Burke, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Kunststeinen und -marmor.* Zum Referat über A. P. 1 552 270; C. 1926. I. 1916 wird noch nachgetragen, daß der Masse außer den dort angegebenen Stoffen noch soviel *Alginsäure*, als der Menge der zugegebenen HBO_3 entspricht, zugesetzt wird. (Can. P. 290 864 vom 23/6. 1928, ausg. 25/6. 1929.) EBEN.

M. Vugnon, L'Industrie des agglomérés et pierres artificielles. Technique et économie de la fabrication et de l'emploi; 2. cd. Paris: Revue des matériaux de construction 1931. (140 S.) 8°.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

M. Górski, Studien über den Düngewert der polnischen Kainite aus Katusz und Stębnik. (Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych 26. 259—96. 1931.) SCHÖNFELD.

Marja Ostrowska und Jarosław Menciński, Einfluß kleiner Superphosphatgaben auf die Entwicklung der Pflanzen in Gegenwart von Phosphoritmehl als Grunddüngung. Bei einer Dose von 0,05 g P_2O_5 als Superphosphat pro Gefäß, angewandt unmittelbar unter die Saat im Boden bei physiolog. neutraler Grunddüngung, stieg die Haferernte um 83%, die der Samen um 93%. Bei gleichzeitiger Ggw. von Phosphorit- P_2O_5 stieg die Ernte um noch höhere Beträge. Der Zusatz von 0,05 g P_2O_5 unmittelbar unter die Saat förderte das Wachstum u. die schnellere Reifung, erhöhte den P_2O_5 -Geh. der oberird. Teile der Pflanze u. den N-Geh. des Samens u. verkleinerte das Verhältnis von Samen: Stroh. Das Verhältnis P_2O_5 :N im Samen wurde durch Superphosphat nicht beeinflusst. (Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych 26. 297—310. 1931.) SCHÖNF.

Kazimierz Strzemiński, Einfluß von Stickstoff- und Kalimangel im Boden auf die Aufnahme dieser Bestandteile aus der Kartoffelmutterknolle. Es wurde ein Einfluß des N- u. K-Mangels im Boden auf die Aufnahme dieser Elemente aus der Mutterknolle beobachtet: Der im Boden ungenügend vorhandene Bestandteil wird schneller von der jungen Pflanze aufgenommen. Bei Volldüngung entstammte etwa die Hälfte des N u. K der Mutterknolle; bei N- bzw. K-Mangel im Boden entstammte der N u. K der jungen Pflanze im ersten Vegetationsmonat fast ausschließlich der Mutterknolle. (Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych 26. 191—204. 1931.) SCHÖNFELD.

Arao Itano und Akira Matsuura, Einfluß von Schwefel auf die Natur der Böden I. Einwirkung auf kulturfähig gemachte Böden. Düngungsverss. mit Schwefelblume, „Black sulfur“, Ammonsulfat u. Gips. Durch elementaren Schwefel, der die größte Wrkg. zeigte, wurde die Bodenacidität beträchtlich erhöht u. ein Rückgang der Bakterienzahl verursacht. Ferner Abnahme des elektr. Bodenwiderstandes u. Zunahme an II. Salzen. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 5. 163—70. 1931.) W. SCHU.

Dionisio I. Aquino, Untersuchungen über die Oxydation des Schwefels. Die Beziehungen zwischen der Zahl der Bakterien u. der Fadenpilze (molds), der Bodenrk. u. der Bodenfeuchtigkeit zur Oxydation des S werden im Laboratorium untersucht. Die Bodenproben werden einem Vers.-Feld entnommen, welches folgende Parzellen enthält: Ungedüngt, Stalldünger (Std), Std + Kalk, Std + Kalk + Rohphosphat, Std + Kalk + Superphosphat, Ernterückstände (Er), Er + Kalk, Er + Kalk + Rohphosphat, Er + Kalk + Superphosphat. 100 g des Bodens werden mit 1 g S bzw. 4 g $Na_2S_2O_3$ versetzt u. 6 Wochen bei Zimmertemp. in Luft von 50% Feuchtigkeit aufbewahrt. Es wird die Menge S bestimmt, die zu Sulfat oxydiert ist. Sie ist am geringsten in den mit Stalldünger behandelten Böden, bei diesen wächst die Sulfatproduktion mit der Zahl der Bakterien, von der Anzahl der Fadenpilze ist sie unabhängig. Dextrose verringert die Sulfatproduktion, $CaCO_3$ hebt die hemmende Wrkg. der Dextrose auf. Ggw. von S versäuert den Boden u. vermindert den Nitrifizierungsprozeß. (Iowa State College Journ. Science 6. 65—87. 1931. Iowa State College, Lab. of soil Bacteriol.) L. WOLF.

Alfred Aslander, Die Abhängigkeit unserer Kulturpflanzen von der Reaktion und dem Nährstoffgehalt des Bodens. Die geringe Ertragsfähigkeit eines sauren Bodens beruht in erster Linie auf seiner Nährstoffarmut, die infolge dauernder Auslaugung weit größer als auf alkal. Böden ist. So lieferten reichlich gedüngte Felder mit ausgesprochen saurer Rk. ($pH = 5,6$) hohe Ernten an Klee u. Timotheegras. Ebenso ergaben sich bei Topfverss. mit Gerste keine Ertragsunterschiede zwischen neutraler ($pH = 7,8$) u. saurer ($pH = 4,0$) Rk., wenn für reichliche Nährstoffzufuhr gesorgt wurde. Wasserkulturverss. mit Gerste in stark sauren Nährslgg. ($pH = 3,75$ u. $4,0$) lieferten bei reichlicher Nährstoffzufuhr noch gute Ernten. Die verschiedenen Nährstoffionen besitzen die Fähigkeit, der sauren Rk. entgegen zu wirken u. zwar in folgender Reihe: $Fe > Ca > Mg > K = Na$. Säurezusätze bei $pH = 3,9—4,0$. Die Schädlichkeit nimmt mit steigender Basizität ab. Die anorgan. Säuren ordnen sich nach: $HNO_3 > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$, die organ. nach: Essigsäure $>$ Äpfelsäure $>$ Weinsäure $>$ Citronensäure $>$ „Humussäure“. Alle Rk.-Bestst. wurden elektrometr. nach der Chinhydronelektrode

durchgeführt. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung. Abt. A. 23. 362—81. 1932. Stockholm.) W. SCHULTZE.

Lemoigne und **H. Dupic**, *Die Natur der Stickstoffreserve, die im Boden nach dem Anbau von Zuckerrüben zurückbleibt*. Die hohe Ausbeute an Getreide, welches ohne N-Düngung nach Zuckerrüben wuchs, ist auf die Ansammlung organ. N-Vorräte zurückzuführen, zu denen außer Mikroben auch die Blätter- u. Wurzelabfälle der Rüben zu rechnen sind. (Compt. rend. Acad. Agriculture France 18. 244—50. 17/2. 1932.) W. SCHULTZE.

Brynmor Thomas, *Die Beeinflussung der Bodenreaktion durch Düngemittel*. Zusammenfassende Darst. über die physiolog. Eigg. der „sauen“ N-Dünger (Ammonsulfat, Ammonphosphat), „alkal.“ N-Dünger (Kalkstickstoff, Kalksalpeter, Chilesalpeter), sowie von Thomasmehl, Superphosphat, Kalisalzen u. Stallung. (Fertiliser 17. 85—86. 2/3. 1932.) W. SCHULTZE.

L. Gisiger, *Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln*. Die Citratmethode liefert bei Anwendung von 50 ccm Citratlg. (Verbandsmethode) bei der Best. des P₂O₅ in Superphosphaten falsche Werte, die durch das Mitfällen von Tricalciumphosphat u. Berechnen als Mg₂P₂O₇ bedingt werden. Dieser Fehler kann kompensiert werden, wenn beim Fällen der Phosphorsäure aus 30 g Lsg. (1 g Substanz) 100 ccm Citratlg. angewandt werden. Vf. schlägt vor, die Analysenvorschrift dahingehend abzuändern. Die Methoden nach LORENZ u. nach GRETE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 3106) liefern richtige Werte. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 113. 221—46. 1931. Oerlikon-Zürich, Eidg. Landw. Versuchsanst.) L. WOLF.

Nikodem Caro und **Albert R. Frank**, Berlin (Erfinder: **Hugo Heimann**, Pisteritz), *Herstellung von kernnährstoffhaltigen organischen Düngemitteln aus rezenten und fossilen Pflanzenkörpern* durch Einw. von NH₃ u. sauerstoffhaltigen Gasen unter Druck auf diese Körper nach Patent 507320, 1. dad. gek., daß die Ausgangsstoffe zwecks Verdichtung zuvor einer Druckerhitzung in nassem Zustand unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß das Erzeugnis, gegebenenfalls nach der Filtration in einer zweiten Verfahrensstufe in trockenem Zustande einer Nachbehandlung mit NH₃ u. O₂ enthaltenden Gasen, besonders Luft, bei Temp. von 50—300° unterworfen wird, wobei die Einw. des NH₃ u. der O₂ enthaltenden Gase gleichzeitig oder nacheinander erfolgt. — Vor oder nach der Naßbehandlung können Zuschläge, besonders Alkali- u. Schwermetallsalze, zugesetzt werden. (D. R. PP. 545 923 u. 545 924 Kl. 16 vom 1/11. 1930, ausg. 7/3. 1932. Zuss. zu D. R. P. 507320; C. 1930. II. 2820.) KÜHLING.

George Ethelbert Sanders, Medina, New York, *Fungicides Pulver*, welches dad. entsteht, daß während des Ablöschens von gebranntem Kalk mit einer ungenügenden Menge W. kristallwasserhaltige fungicide Metall-, z. B. Cu-Salze, denen hierdurch das Krystall-W. entzogen wird, zugesetzt werden. Auf die Weise wird z. B. CuSO₄·5H₂O übergeführt in CuSO₄·H₂O. (Can. P. 285 659 vom 8/9. 1925, ausg. 18/12. 1928.) GRÄG.

George Ethelbert Sanders, Medina, New York, *Insekticid u. Fungicid in Pulverform*, erhalten durch Mischung einer l. As-Verb., z. B. arseniger Säure mit gebranntem Kalk u. einer zum Ablöschens des Kalkes genügenden Menge W. zu einer Paste, der dann ein l. fungicides Metall-, z. B. Cu-Salz u. gebrannter Kalk, zur Bindung des noch freien W. zugesetzt wird (vgl. auch A. P. 1 642 511; C. 1927. II. 2566.) (Can. P. 285 660 vom 8/9. 1925, ausg. 18/12. 1928.) GRÄGER.

[Russ.] **Stepan Iwanowitsch Danilow**, Nachschlagebuch für Mineraldünger. Moskau-Leningrad: Staatl. Verlag für Landw. u. Kolchos-Kooperative-Literatur 1932. (142 S.) Rbl. 0.75.

Emil Haselhoff, Grundzüge der Rauchschadenkunde. Anleitg. zur Prüfg. u. Beurteilg. d. Einwirkg. v. Rauchabgängen auf Boden und Pflanzen. Berlin: Borntraeger 1932. (VII, 167 S.) gr. 8°. M. 9.60; geb. M. 11.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

V. Tafel, *Das Metallhüttenwesen im Jahre 1930*. Ein Bericht über die neuesten Fortschritte auf wissenschaftlichem u. betriebstechn. Gebiet hinsichtlich der Gewinnung folgender Metalle: Pt, Au, Ag, Cu, Pb, Sn, Sb, Zn, Cd, Hg, Ni, Al. Die einzeln angeführten Arbeiten sind mit Quelle zitiert. (Metall u. Erz 28. 503—10. 1/11. 1931. Breslau.) EDENS.

W. G. Hubler, *Pyritflotation in Aldermac, Quebec*. Beschreibung der Flotationsanlage in Aldermac, in der aus Cu-haltigem Pyrit ein Cu- u. ein Pyritkonzentrat gewonnen wird. Angabe der benutzten Flotationsmittel. In der Pyritflotation wird kein pine oil benutzt. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1932. 82—91. März.) KUNO WOLF.

H. Rudolph, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkungen geringer Chromzusätze auf die Eigenschaften von Eisenkohlenstofflegierungen*. An Hand der in der Literatur vorhandenen Anhaltszahlen werden die Beziehungen zwischen dem Geh. an gebundenem C u. der Brinellhärte von Gußeisen u. Stahl, ferner der Einfluß geringer Cr-Mengen auf diese Beziehungen ermittelt. 0,1% Cr im Gußeisen erhöht den Anteil an gebundenem C um etwa 0,1% u. die Brinellhärte um etwa 6 Einheiten, während 0,1% gebundener C beim unlegierten Gußeisen eine Erhöhung der Brinellhärte um etwa 11 Einheiten u. bei unlegierten Stählen um etwa 22 Einheiten bedingt. An Hand dieser Ergebnisse u. ferner an Hand von Betrachtungen über die Verteilung des Cr auf die Gefügebestandteile von Fe-C-Legierungen kommt Vf. zu der Feststellung, daß das Cr unmittelbar durch Steigerung der Ferrithärte u. mittelbar durch Erhöhung des Geh. an gebundenem C die Härte beeinflußt. Je höher der Geh. einer Cr-freien Legierung an gebundenem C, um so weniger kann die Härte durch Cr-Zusatz gesteigert werden. An Hand einer an einer nahezu eutekt., weiß erstarrten Legierung durchgeführten Berechnung kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß bei geringen Mengen Cr die Verteilung desselben auf den Zementit u. Ferrit eine gleichmäßige ist. (Mitt. Forschungsanstalten Konzerns Gutehoffnungshütte 1. 152—62. Okt. 1931. Wasseralfingen, Schwäb. Hüttenwerke.) EDENS.

G. B. Issersson und **A. K. Orshechowski**, *Herstellung und Walzen von Siliciummetall zu Blechen*. Positive Ergebnisse wurden erhalten mit einem Metall, das 0,08 bis 0,1 C, 0,4—0,55 Mn, P nicht > 0,04, S < 0,64 u. 0,04—0,07 Si enthielt. (Metallurg [russ.: Metallurg] 6. 565—84. 1931.) SCHÖNFELD.

H. Nipper und **E. Piwowarsky**, *Über den Einfluß der Formwandbeschaffenheit auf die Ausbildungsform und Menge des Graphitgehaltes im Grauguß*. Aus Verss. an Gußeisensorten mit rund 3% Gesamt-C-Geh., die in 5 gleichartige Formen vergossen wurden, die mit Graphit, Koksmehl, Ruß, Schamotte u. grobem Quarzsand angestrichen waren, ergibt sich, daß selbst bis zu Wandstärken von 185 mm kein nennenswerter Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Ausbildungsform u. Menge des Graphits im Gußstück bei gewöhnlicher Formtemp. festzustellen ist. Die Ergebnisse beruhen sowohl auf chem. als auch auf metallograph. Unterss. (Gießerei 19. 1—2. 8/1. 1932. Aachen, Mitt. Gieß.-Inst. T. H.) EDENS.

F. Brinckmann, *Biegefestigkeit, Durchbiegung und Graphitausscheidung*. Zur Kennzeichnung von Gußeisen wird die Messung der Durchbiegung bei einer konstanten Belastung unterhalb der Bruchgrenze vorgeschlagen. Diese „spezif. Durchbiegung“ steht in einer eindeutigen Beziehung zum Elastizitätskoeffizienten; sie ermöglicht einen Schluß auf das Verh. des Werkstoffs im Gebiete seiner prakt. Beanspruchung u. steht in Zusammenhang mit der Zugfestigkeit, wobei die zahlenmäßigen Werte nur von der Art u. Größe der Graphitausscheidung abhängig sind. Die Ergebnisse sind in Diagrammen in Anlehnung an die von THUM u. MEYERSBERG gewählte Diagrammform zusammengestellt. (Gießerei 18. 929—31. 11/12. 1931. Sprottau.) EDENS.

A. Westgren, *Hoch-chromhaltige Stähle; Carbide und Einschlüsse*. Zusammenfassende Beschreibung der wichtigsten Vers.-Ergebnisse aus früheren Arbeiten des Vf. über röntgenograph. Unterss. hoch-Cr-haltiger Stähle u. über die Schlußfolgerungen hieraus für das System Fe-Cr-C. (Metal Progress 20. Nr. 5. 57—61. Nov. 1931. Stockholm.) EDENS.

H. J. Tapsell und **W. J. Clenshaw**, *Eigenschaften von Materialien bei hohen Temperaturen*. I. *Eigenschaften von Armcoeisen, 0,17% Kohlenstoffstahl und 0,24% Kohlenstoffstahl unter besonderer Berücksichtigung des Kriechens*. An einem Armcoeisen mit 0,02% C u. zwei C-Stählen mit 0,17% C bzw. 0,24% C wird der Einfluß von Prüftemp. zwischen Raumtemp. u. 700° auf die Festigkeitseigg. (Proportionalitätsgrenze, Streckgrenze, Zerreißfestigkeit, Dehnung, Einschnürung), auf den Elastizitätsmodul u. auf die Kriechgrenze, ferner auf die Torsionseigg. einschließlich Torsionsmodul, sowie auf die Kerbzähigkeit, die Fallhärte u. Brinellhärte, endlich auf die Schwingungsfestigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Schaubildern u. Zahlentafeln zusammengestellt. (Dep. scient. ind. Res. Engin. Res. Nr. 1. 61 Seiten.) EDENS.

H. J. Tapsell und **W. J. Clenshaw**, *Eigenschaften von Materialien bei hohen Temperaturen*. II. *Eigenschaften von 0,51% Kohlenstoffstahl und 0,53% Kohlenstoffstahlguß*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die oben angeführten Bestst. der mechan. Eigg. werden

außerdem noch an einem gewalzten C-Stahl mit 0,51% C u. einem Stahlguß mit 0,53% C durchgeführt. (Dep. scient. ind. Res. Engin. Res. Nr. 2. 17 Seiten.) EDENS.

H. J. Tapsell, *Eigenschaften von Materialien bei hohen Temperaturen*. III. *Untersuchungen über das Kriechen von Armcoeisen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. an Armcoeisen mit 0,02% C werden durch folgende Verss. ergänzt; es wird die Proportionalitätsgrenze bei 150 u. 136° an Zerreißstäben ermittelt, die vorher bei diesen Temp. einer Dauerbelastung von 40,5 kg/qmm (25,7 tons/in²) ausgesetzt waren. Ferner wird der Einfluß einer Erhitzung auf 150—390° bei verschieden langer Erhitzungsdauer bis zu 100 Tagen nach einer vorhergehenden Reckung bei Raumtemp. auf die Brinellhärte untersucht. Zusammenfassend wird festgestellt, daß vorgerecktes Material durch Erhitzen auf Temp. bis 390° noch weiter verfestigt werden kann, ferner, daß beide Arten der Verfestigung (durch Recken u. durch Erhitzen) bei der Kriechgrenzenermittlung wirksam sind. Durch Dauerbeanspruchungen bei erhöhten Temp. u. Belastungen unterhalb der Kriechgrenze scheint die Plastizität abzunehmen u. durch völlige Elastizität ersetzt zu werden. (Dep. scient. ind. Res. Engin. Res. Nr. 6. 12 Seiten.) EDENS.

R. G. Batson und **H. J. Tapsell**, *Eigenschaften von Materialien bei hohen Temperaturen*. IV. *Die Festigkeit von niedrig-kohlenstoffhaltigen Stählen für Kesselbleche bei erhöhten Temperaturen*. (III. vgl. vorst. Ref.) An Material für Kesselrohre u. für Überhitzerrohre werden Kurzzeit-Zerreißverss. sowie Dauerverss. bei Temp. bis 700° durchgeführt, wobei die Grenztemp. des Kriechens bei Belastungen zwischen 0,8 u. 6,3 kg/qmm (0,5—4,0 tons/in²) ermittelt werden, ferner werden an Blechen für Kessel u. Überhitzer die Kriechgrenzen bei Temp. zwischen 400 u. 530° bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Schaubildern zusammengestellt. (Dep. scient. ind. Res. Engin. Res. Nr. 14. 42 Seiten.) EDENS.

H. J. Tapsell und **J. Remfry**, *Eigenschaften von Materialien bei hohen Temperaturen*. V. *Die Kriechfestigkeit eines hoch Ni-, hoch Cr-haltigen Stahles zwischen 600 und 800°*. (IV. vgl. vorst. Ref.) An einem Stahl mit 0,46% C, 26,5% Ni, 14,0% Cr werden die Festigkeitseigg. bei Temp. zwischen 500 u. 800°, ferner die Kriechfestigkeit an Hand von Dehnung-Zeit- u. Spannung-Zeit-Kurven bei Temp. zwischen 600 u. 800° ermittelt u. kurvenmäßig zusammengestellt. (Dep. scient. ind. Res. Engin. Res. Nr. 15. 8 Seiten.) EDENS.

I. S. Gajew, *Methode zum Nachweis der Struktur von Spezialstählen*. Der Mechanismus der Einw. von Reagenzien, die zum Beizen von Legierungen benutzt werden, welche aus 2 oder mehreren, ihrer elektrochem. Natur nach verschiedenen Phasen bestehen, setzt sich aus 2 Erscheinungen zusammen: 1. der elektrolyt. Lsg. von Oberflächenteilen, verbunden mit der Tätigkeit von mikrogalvan. Elementen, die aus den verschiedenen Phasen u. der ionisierten Fl. (Elektrolyt) bestehen; 2. der Oxydation gewisser Teile der Oberfläche des Schliffes, wodurch sie eine bestimmte Farbe annimmt. Beim Beizen mit sauren Reagenzien bildet das Carbid die Kathode, α -Fe (Ferrit) die Anode der galvan. Elemente. Bei alkal. Elektrolyt wird α -Fe zur Kathode, das Carbid zur Anode. An verschiedenen Stahlproben konnte die progressive Entw. des Beizens mit alkal. Reagenzien, bestehend in der Korrosion der Anodenoberfläche, verfolgt werden. Die zur Erkennung von Carbiden u. anderen besonderen Strukturbestandteilen verwendeten Reagenzien bestehen hauptsächlich aus Alkalilsgg. Zusätze wie Nitrophenol, $K_3Fe(CN)_6$, H_2O_2 , Na_2O_2 usw. spielen die Rolle von Oxydationsmitteln u. verstärken die korrodierende Wrkg. des Elektrolyts. Die Fähigkeit, in alkal. Lsg. zur Anode zu werden u. beim Beizen der Korrosion zu unterliegen, ist nicht nur dem Carbid eigen, sondern auch anderen, unter den gegebenen Bedingungen elektrochem. weniger edlen Komponenten, wie Wolframit, festen Lsgg. von Fe u. Cr, Fe u. Mn usw. Dadurch wird die Erkennung der Natur der Carbide ausschließlich auf Grund der Ergebnisse des Beizens mit dem einen oder anderen Reagens in Frage gestellt. (Metallurg [russ.: Metallurg] 6. 549—64. 1931.) SCHÖNFELD.

Sinkiti Sekito, *Eine quantitative Bestimmung der Martensit- und Austenitmengen in abgeschreckten und wiederangelassenen Stählen mittels Röntgenstrahlen*. (Vgl. C. 1931. II. 2776.) An einem Stahl mit 1,1% C, der von 900° in W. abgeschreckt u. auf Temp. bis 250° wiederangelassen wird, werden Röntgenunters. durchgeführt, die ergeben, daß der α -Martensit mit raumzentriertem, tetragonalem Gitter beim Anlassen auf 100—170° völlig in β -Martensit mit kub.-raumzentriertem Gitter umgewandelt wird. Der Restaustenit wandelt sich bis zu Anlaßtemp. von 200° kaum merklich in β -Martensit um, bei Temp. über 200° aber in steigendem Maße, bis die Umwandlung bei 240°

völlig beendet ist. Bei Anlaßtemp. zwischen 220 u. 280° zerfällt dann der β -Martensit in Ferrit u. Zementit. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 20. 369—76. Sept. 1931.) EDENS.

Kanzi Tamaru und Sinkiti Sekito, *Über die quantitative Bestimmung des Restaustenits in abgeschreckten Stählen.* (Vgl. C. 1931. II. 3147.) An 4 Stählen mit verschiedenen C-Geh. zwischen 0,40 u. 1,28% C wird mittels Röntgenstrahlen u. durch Best. der magnet. Sättigung der Einfluß der Abschrecktemp. zwischen 700 u. 1100° u. des Abschreckmittels (Öl, W., fl. Luft) auf die Menge an Restaustenit im Stahl untersucht. Es zeigt sich, daß sie mit steigender Abschrecktemp. auf ein Maximum bei 1000° zunimmt, um bei höheren Temp. wieder abzunehmen. Ferner wird festgestellt, daß die Menge an Restaustenit beim Abschrecken in Öl größer ist als beim Abschrecken in W., durch weiteres Abkühlen der abgeschreckten Proben in fl. Luft wird die Menge des Restaustenits noch weiter verringert. Auch enthält der äußere Teil einer abgeschreckten Probe stets mehr Restaustenit als der innere Teil. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß die Austenit \rightarrow Martensit-Umwandlung durch innere Spannungen erheblich begünstigt wird. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 20. 377—94. Sept. 1931.) EDENS.

Edward G. Herbert, *Die magnetische Härtung von Stahl.* Jede der bei der magnet. Härtung im rotierenden Magnetfeld auftretenden Phasen (vgl. C. 1931. I. 3718. II. 623. 1932. I. 2374) kann durch eine Nachbehandlung im stationären magnet. Feld zu gegebener Zeit stabilisiert werden. (Engineering 133. 81. 15/1. 1932. Manchester.) LORENZ.

—, *Die Oberflächenhärtung von Stählen durch das Nitrierverfahren.* Zusammenfassende Betrachtungen über das Nitrierverf. sowie über die Vorteile u. Anwendung desselben. (Commonwealth Engineer 19. 105—07. Okt. 1931.) EDENS.

R. G. Guthrie, *Die Gaszementation von Stahl.* Zusammenfassende Betrachtungen über die neueste Entw. der Einsatzhärtung von Stählen mittels Gasen, wobei insbesondere auf die Zugabe von W. am Anfang des Zementationsprozesses u. auf das wiederholte Überleiten der Gase über die zu zementierenden Werkstücke näher eingegangen wird. (Metal Progress 20. Nr. 5. 50—54. Nov. 1931. Chicago, Peoples Gas Light & Coke Co.) EDENS.

Heinrich van de Loo, *Der Einfluß des Beizens und Verzinkens auf die Festigkeitseigenschaften von gezogenem Stahldraht.* An 9 Förderseildrähten gleichen Durchmessers mit C-Geh. zwischen 0,43 u. 0,73% C, von denen je 3 bei gleichem C-Geh. mit verschiedenen Reckgraden gezogen worden waren, werden Beizverss., Anlaßverss. u. Verzkverss. durchgeführt, um den Einfluß dieser Behandlungen auf die Zugfestigkeits- u. Torsions-, sowie Biegeegg. des verzinkten Drahtes zu ermitteln. Aus den Beizverss. mit HCl u. H₂SO₄ bei verschiedener Konz. u. Beizdauer, mit H₂SO₄ auch bei verschiedener Temp., ergibt sich, daß HCl in allen Konz. eine erheblich geringere Sprödigkeit als H₂SO₄ bedingt. Beim Beizen in HCl werden nur die Biegungen u. Verwindungen etwas vermindert, während bei H₂SO₄ alle Eigg. herabgesetzt werden, die Biegungen u. Verwindungen in besonders starkem Maße. Der Einfluß der Badtemp. bei H₂SO₄ ist derartig, daß bei 20, 60 u. 80° die Biegungen bei höheren Konz. ansteigen, während sie bei 40° mit steigender Konz. abnehmen. Steigender C-Geh. scheint auf die Abnahme der Biegungen fördernd, auf die der Verwindungen hemmend zu wirken. Der Einfluß des Reckgrades ist nicht einheitlich. Die Beseitigung der Beizsprödigkeit ist bei HCl vollkommen möglich durch Ausglühen, durch Anlassen auf 100—200° u. durch längeres Lagern an der Luft, während die Beizsprödigkeit durch Beizen in H₂SO₄ nur z. T. behoben werden kann. — Die Anlaßverss. in Blei ergeben, daß die Festigkeit u. Dehnung erhöht wird, wobei die Wrkg. mit steigender Anlaßtemp. u. -dauer zunimmt. Biegungen u. Verwindungen werden durch das Anlassen vermindert. Mit steigendem C-Geh. u. Reckgrad verschlechtern sich alle Eigg. weiter. — Die Verzkverss. ergeben den gleichen Einfluß wie das Anlassen. Unters. über den Aufbau der Zinkschicht lassen keinen Einfluß auf die Eigg. erkennen, zeigen aber, daß mit höherer Temp. eine einheitliche FeZn₂-Schicht auftritt, die durch das Anlassen vergrößert werden kann, aber nicht korrosionsbeständig ist. — Für den prakt. Betrieb ergeben sich folgende Gesichtspunkte: Zu verzinkender Draht soll in HCl gebeizt werden, die beim Verzinken sich ergebende Wärmebehandlung hebt die entstandene leichte Beizsprödigkeit auf. Beim Beizen mit H₂SO₄ sind stark gezogene Drähte zu verwenden. Um nach dem Verzinken günstige Biege- u. Verwindezahlen zu erhalten, ist der zu verzinkende Draht möglichst weit herunterzuziehen; steigender C-Geh. wirkt hinsichtlich der Verwindezahl ähnlich günstig. Außerdem soll möglichst schnell

bei niedriger Temp. verzinkt werden. — Schrifttumsübersicht. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 2. 113—48. Stahl u. Eisen 51. 1585—90. 1931. Dortmund.) EDENS.

F. O. Dufour, *Prüfungen beweisen, daß starke Stahlplatten den Vorschriften genügen*. Durch chem. Analysen u. Ermittlung der Festigkeitseigg. (ZerreiB- u. Biegevers.) wird nachgewiesen, inwieweit die Eigg. einer großen Stahlplatte, die aus einer Bramme gewalzt worden ist, an den einzelnen Stellen der Platte voneinander abweichen u. inwieweit die üblichen Normvorschriften auch in allen Teilen eines solchen großen Werkstückes innegehalten werden. (Engin. News-Record 107. 689—90. 29/10. 1931. Philadelphia, Pa., United Eng. Constructors Inc.) EDENS.

—, *Ein neues zusammengesetztes Stahlmaterial*. Es wird das Verf. beschrieben, ein Stahlstück gewöhnlicher Zus. mit einem dünnen Stück korrosionsbeständigen Stahls zusammen zu verwalzen, um hierdurch Bleche mit einer korrosionssicheren Oberfläche zu erhalten. Dieses Material wird von der Herst.-Firma, Industrial Welded Alloys, Inc., New York City, als „Plykrome“ bezeichnet. (Paper Ind. 13. 998h. Nov. 1931.) EDENS.

P. Jacquet, *Untersuchung der Spannungen in den in Gegenwart von Gelatine elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfer*. (Vgl. C. 1928. II. 846.) Vf. untersucht nach der Methode von MARIE u. THON (C. 1931. II. 1916) die Kontraktionen der bei Gelatinezusätzen bis 500 mg/l erhaltenen elektrolyt. Cu-Ndd. aus Lsgg. von 150 g CuSO₄ · 5 H₂O/l, pH = 0,85. Die bei der Elektrolyse reiner CuSO₄-Lsgg. beobachteten Kontraktionen treten auch noch bei Gelatinezusätzen bis zu 50 mg/l auf, von dieser Konz. an wird zu Beginn der Elektrolyse Ausdehnung der Ndd. festgestellt, die Dauer dieser Erscheinung nimmt mit der Kolloidkonz. zu. Bei Stromunterbrechung wird von 50 mg/l an Kontraktion beobachtet, die bei 250 mg/l ein Maximum erreicht. Die Ndd. sind bis zu 250 mg/l glänzend, von dieser Konz. an werden sie matt. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 456—58. 1/2. 1932.) R. K. MÜLLER.

A. Klepp, *Zur chemischen Widerstandsfähigkeit von Aluminiumgeräten*. Vf. wendet sich gegen BÜRSTENBINDER (Dtsch. Ärzte-Ztg. 1931); die von diesem angenommenen schlechten Eigg. (Löslichkeit, Gesundheitsschädlichkeit) können nur bei Al von geringem Reinheitsgrade vorgekommen sein, da eine reine (gleichmäßige) Oberfläche gleichmäßig angegriffen werden müßte, u. bei einer solchen nie ungleichmäßiges Angreifen oder gar Löcherbildg. vorkommen könnten. Die heute im Handel befindlichen Geräte bestehen aber zuverlässig aus Rein-Al, das organ. Säuren gegenüber fast völlig unempfindlich ist, u. wenn überhaupt, ganz gleichmäßig unter Bldg. einer festhaftenden dünnen Schutzschicht, die weitere Einw. verhindert, angegriffen wird. Bei quantitativen Unterr. im Laboratorium wird diese Schutzschicht durch Auswaschen oder Auskratzen zerstört u. dadurch stärkere Angreifbarkeit der Al-Geräte vorgetäuscht. Für organ.-saure Fl. sind Al-Gefäße aus reinem Al unbedenklich. (Apparatebau 48. 67. 1931. Berlin.) HARTNER.

William Hume-Rothery, *Die Untersuchung der Makrostruktur von Silicium-Aluminiumlegierungen mittels des Ätzverfahrens*. (Journ. Inst. Metals 46. 239—43. 1931. Oxford, The Old Chemistry Department, The Univ. Museum. — C. 1932. I. 1946.) HART.

R. E. Bartuska und **E. Zalesinski**, *Fehlerursachen an Zinkätzplatten. Eine metallographisch-erzeugungstechnische Untersuchung*. Vff. besprechen zunächst den Einfluß, den verschiedene Beimengungen, vor allem von Blei, auf die Brauchbarkeit der Zinkätzplatten ausüben. Diese wird auch durch nichtmetall. Einschlüsse beeinträchtigt. Auch gibt der Umstand, daß die metall. Beimengungen in der Regel als gesonderte Gefügebestandteile auftreten, zu Mängeln Anlaß. Vff. stellten eine Anzahl von Legierungen von Zn mit Pb, Cd u. Mg her u. untersuchten ihre Eigg. u. Härte. (Photogr. Korrespondenz 68. 45—52. März 1932.) FRIESER.

R. G. Batson und **S. A. Wood**, *Die Härte von Stahlkugeln, die zur Bestimmung der Brinellhärte von Werkstoffen dienen*. Die Härten von Stahlkugeln für Brinellhärtebest. werden auf folgende Weise ermittelt u. miteinander verglichen. Härtebest. durch das Eindringverf. mit einer Diamantspitze, wobei bei 10 mm-Kugeln der Einfluß der Belastung des Diamanten berücksichtigt, ferner bei 10 mm- u. 5 mm-Kugeln die Härte auf der Oberfläche u. auf abgeschliffenen Flächen miteinander verglichen, außerdem Kugeln verschiedener Herkunft vergleichsweise untersucht u. die Unterschiede der Härten von Kugeln aus einer Sendung ermittelt werden. Ferner wird dann noch die Härte der Kugeln ermittelt durch das Anpreßverf. (2 Kugeln gleicher Härte werden unter einer bestimmten Belastung aneinandergepreßt, die Belastung

wird auf die Berührungsfläche bezogen), durch die Methode der Belastung von 3 Kugeln übereinander bis zum Bruch, endlich durch Feilen. Schließlich werden noch die Ergebnisse der Bestst. der Härte eines Werkstückes mit hoher u. gleichmäßiger Härte bei Verwendung von Kugeln verschiedener Härte verglichen. (Dep. scient. ind. Res. Engin. Res. Nr. 16. 31 Seiten.)

EDENS.

Artur Kutzelnigg, *Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle*. Die für das Zustandekommen u. die Beschaffenheit einer Abscheidung maßgebenden Faktoren werden zusammenfassend besprochen. Im einzelnen werden behandelt Au, Ag, Cu, Sn, wobei die Vorschriften krit. gesichtet werden. — Experimentelle Ergebnisse: 1. Aus einer Lsg. von Zn in NH_4Cl -Lsg. wird nur bei Ggw. von freiem Zn dieses Metall auf Cu niedergeschlagen, wonach ein ähnlicher Fall wie bei der Abscheidung von Zn auf Au aus ZnSO_4 (RAOULT, Compt. rend. Acad. Sciences 76 [1873]. 156) vorzuliegen scheint. — 2. Die Abscheidung des (unedleren) Sb auf Cu erfolgt nur bei Ggw. von Chloriden, was sich durch Beeinflussung des Cu-Potentiales erklären läßt. — 3. W.-freies CuCl_2 in W.-freiem A. gel., scheidet auf Fe kein Cu ab. Eine Lsg. in 95%_{ig.} A. ergibt jedoch eine helle Verkupferung. — Al wird in der W.-freien alkoh. CuCl_2 -Lsg. verpuffert. — 4. Der oft empfohlene Phosphatzusatz zu Goldsuden wirkt als Komplexbildner. (AuCl_3 wird beim Erhitzen mit Na_2HPO_4 -Lsg. entfärbt.) — 5. Die Verf. der Anreiberversilberung beruhen auf der Bldg. von NaAgCl_2 . (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 154—58. März 1932. Wien, Technolog. Inst. d. Hochsch. f. Welthandel.)

KUTZELNIGG.

—, *Borsäurekrystalle in der Galvanotechnik. Vorteile gegenüber dem pulverigen Produkte*. Da die pulverige Form sich mit W. schlecht benetzt, empfiehlt es sich, beim Ansetzen galvan. Bäder die Borsäure in Form größerer Krystalle zu verwenden, die leicht untersinken. (Chem. Trade Journ. 90. 233. 4/3. 1932.)

KUTZELNIGG.

F. Wartenweiler, *Überblick über die Entlüftung von Cyanidlösungen*. Bei der Abscheidung der Edelmetalle aus den Lsgg. der Cyanidlaugerei, die gewöhnlich durch Zn bewirkt wird, stört gel. O dadurch, daß er mit dem Zn unter Bldg. von Oxydhydrat reagiert, welches sich wieder in überschüssigem Cyanid auflöst, so daß ein Mehrverbrauch an Zn u. Cyanid entsteht. Die Möglichkeiten der Entfernung des O auf chem. u. auf mechan. Wege werden besprochen. Am Witwatersrand ist das Verf. von CROWE in Verwendung. Bei diesem wird die Lsg. — durch ein Gitter im Innern eines Zylinders verteilt — evakuiert. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 32. 139—45. Jan. 1932.)

KUTZELNIGG.

—, *Das Entfetten mit alkalischen Mitteln*. Überblick über neuere Erkenntnisse bzgl. der alkal. Reinigungsmittel. Angabe von Entfettungslaugen für bestimmte Verwendungszwecke. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 129—30. 15/3. 1932.)

KUTZ.

—, *P3-Abkochanlagen in der Galvanotechnik*. Anleitung zum Arbeiten mit dem emulgierend wirkenden Entfettungsmittel P3. Abbildung u. Besprechung verschiedener Reinigungsapparate. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 130—33. 15/3. 1932.)

KUTZELNIGG.

William Blum, *Der Stand der Verchromung*. Vf. streift in seinem Überblick sämtliche die Verchromung betreffenden Fragen, wobei besonders die im Bureau of Standards durchgeführten Unters. berücksichtigt werden. (Journ. Franklin Inst. 213. 17—39. Jan. 1932. Bureau of Standards.)

KUTZELNIGG.

Freitag, *Gesundheitliche Schädigung bei der Verchromung*. Erörterung der bekannten Wrkgg. wasserl. Cr-Verbb. auf Haut u. Schleimhäute. — Cr_2O_3 (Poliermittel) ist unschädlich. (Graph. Betrieb 7. 58—59. März 1932.)

KUTZELNIGG.

Edwin Joyce, *Die anodische Behandlung von Aluminium*. Elektrolyt: 3—10%_{ig.} CrO_3 -Lsg. Stahltank als Kathode. Stromstärke 2—100 Amp./Quadrat Zoll. Der Cu-Geh. der Legierungen darf 5%_{ig.} der Si-Geh. 12%_{ig.} nicht überschreiten. Enthalten die zu behandelnden Werkstücke Bestandteile aus Stahl oder Messing, so tritt der Strom bei diesen aus, ohne das Al zu oxydieren. Daher müssen alle mit der Lsg. in Berührung kommenden Teile (Aufhängevorr.) aus Al oder Al-Legierungen gefertigt sein. Gegenstände, deren Größe eine Tankdimension überschreitet, können in zwei Arbeitsgängen oxydiert werden. — Die Dicke der Überzüge schwankt zwischen 3 u. 5 Hunderttausendstel Zoll. — Beim Spülen aus der Schicht nicht entfernte CrO_3 verursacht Fleckenbldg., doch erhöht ihre Anwesenheit die Widerstandsfähigkeit gegen Salzwasser. (Brass World 28. 29—30. Febr. 1932. Philadelphia Navy Yard.)

KUTZ.

W. Wiederholt, *Sammlung und Sichtung der Korrosionsliteratur*. Vortrag. (Korrosion u. Metallschutz 8. 35—40. Febr. 1932. Berlin-Charlottenburg.)

LESZ.

Artur Kutzelnigg, *Abnutzung, Korrosion und Veredlung von Metalloberflächen und ihre wirtschaftliche Bedeutung*. Ein Überblick über die wirtschaftlichen Auswirkungen der natürlichen oder verwendungsbedingten Oberflächenveränderungen (mechan. Abnutzung, Korrosion) u. die Bedeutung der künstlichen Veränderungen zum Zwecke des Schutzes, der Verschönerung oder der Leistungssteigerung wird gegeben. (Betriebswirtschaftl. Blätter 2. Nr. 12. 2 Seiten. Wien. Sep.) KUTZELNIGG.

B. E. Roetheli und G. L. Cox, *Verhinderung der Metallkorrosion durch Natrium-dichromat unter Berücksichtigung des Einflusses der Salzkonzentration und der Temperatur*. Es wird der Einfluß von Chromatzusätzen zu dest. W. u. zu NaCl-Lsgg. auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl, Schmiedeeisen, Zink, verzinktem Stahlblech, Kupfer, Messing, Aluminium u. Blei bei Raumtemp. untersucht. Ferner wird bei Stahl, Schmiedeeisen u. Zink der Einfluß einer Temp.-Erhöhung auf die Korrosion in den betreffenden Lsgg. untersucht. Es zeigt sich, daß die Chromatzusätze sehr geeignet sind zur Verhinderung der Korrosion von Stahl bei allen Temp. in dest. W. u. in 0,003^o/_o, 0,05^o/_o, 3,5^o/_o u. 22^o/_o-NaCl-Lsgg. Al wird fast ganz geschützt durch die Ggw. von Chromaten bei Raumtemp. in verd. Salzlsgg., während in sehr starken Salzlsgg. ein schwacher Angriff stattfindet. Auch Cu, Messing, verzinktes Eisen, Pb u. Zn werden vor dem Angriff von dest. W. u. Salzlsgg. bei Raumtemp. teilweise geschützt. — Es zeigt sich ferner, daß auf eine genügende Menge des Chromatzusatzes zu achten ist; bei zu geringen Mengen tritt ein sehr starker Angriff ein, wie an Stahl, Zn u. Al gezeigt wird. — Bei den Nichteisenmetallen bedingt eine Erhöhung der Salzkonz. meistens auch eine Zunahme der Korrosion, während beim Eisen u. Stahl der Angriff in verd. Salzlsgg. größer ist als in dest. W. oder in konz. Salzlsgg. Erhöhung der Temp. oder der Konz. der Salzlsg. erfordert eine Zugabe größerer Chromatmengen zur Erzielung desselben Korrosionsschutzes. Die Zugabe von Chromaten übt kaum einen Einfluß auf den Schutz von Zn in W. u. in NaCl-Lsgg. bei erhöhten Temp. aus. — Die Unterschiede der schützenden Wrkgg. der Chromate werden zurückgeführt auf die Unterschiede in der Beschaffenheit der Filme, die auf dem Metall durch Rk. mit den Chromaten entstehen. (Ind. engin. Chem. 23. 1084—90. Okt. 1931. Cambridge, Mass., Research Lab. Appl. Chem., Dep. Chem. Eng., Massachusetts Inst. Techn.) EDENS.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Deutschland, *Verwertung von Gichtgasen*. Die Gichtgase werden in stetigem Betriebe in einem Schachtofen über glühende Kohle geleitet. Die Temp. des Ofens wird durch Verbrennen von Kohle mittels vorgewärmter Luft auf der erforderlichen Höhe gehalten. (F. P. 718 317 vom 6/6. 1931, ausg. 23/1. 1932.) KÜHLING.

Richard Hill Bulloch, Glasgow, *Ofenfutter*. Etwa 27 Teile „cutty clay“ (magerer Ton? D. Ref.) werden sehr fein gemahlen, mit 112 Teilen „rock sand“ vermahlen, 13 Teile Pfeifenton zugegeben u. die Mischung mit der erforderlichen Menge W. zum Brei angerührt. Letzterer wird auf die Ofenwände aufgetragen. „Rock sand“ besteht aus etwa 92,9^o/_o SiO₂, 0,26^o/_o BaSO₄, 0,6^o/_o Fe₂O₃, 3,6^o/_o Al₂O₃, 1,08^o/_o CaO, 0,58^o/_o MgO, 0,18^o/_o Alkalien u. 0,8^o/_o organ. Stoffen. (E. P. 364 799 vom 13/12. 1930, ausg. 4/2. 1932.) KÜHLING.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges., Hanau, *Hitzebehandlung von Metallen und Legierungen*. Fe, Cr, Ni, Legierungen von Fe, Cr u. Ni, welche mehr als 50^o/_o Ni u. 12 bis 30^o/_o Cr enthalten, nickelfreie Legierungen von Fe u. Cr mit einem Chromgeh. von 20—40^o/_o, sowie Legierungen, denen noch Mo, Al, W oder Mn beilegiert sind, werden auf zwischen 1100^o u. dem F. der Metalle bzw. Legierungen liegende Temp. erhitzt u. unter Bedingungen abgekühlt, bei denen keine Spannungen im Gut auftreten. Die Festigkeit des letzteren bei hohen Temp. wird durch diese Behandlung erhöht. (E. P. 363 306 vom 15/7. 1930, ausg. 14/1. 1932. D. Prior. 16/12. 1929.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, *Erhöhung des Siliciumgehalts in Eisenlegierungen*. Die Fe-Legierung wird mit festen Si-Verb. in elektr. Hochfrequenzöfen erhitzt. (Poln. P. 12 122 vom 14/8. 1928, ausg. 5/8. 1930. D. Prior. 19/7. 1928.) SCHÖNFELD.

Georges Francis Michot-Dupont, Vincennes, Frankreich, *Kupfer-Eisenlegierungen*. Das Erschmelzen oder das Erschmelzen u. das Gießen der Legierungen, gegebenenfalls bis zum Erstarren der Legierung, werden unter der Einw. eines elektr. Feldes durchgeführt, welches zweckmäßig mittels sehr hochgespannter Ströme erzeugt wird. Die erhältlichen Legierungen zeigen gleichmäßiges Gefüge. Spuren von Sn be-

schleunigen die Homogenisierung. (Oe. P. 126 425 vom 21/6. 1929, ausg. 25/1. 1932. Belg. Prior. 30/5. 1929.) KÜHLING.

Crucible Steel Co. of America, New Jersey, übert. von: **Richard S. Read**, Syracuse, V. St. A., *Legierungen*. Zwecks Herst. von Legierungen von geringem Geh. an C, besonders von Chrom- u. Chromnickelstahl, werden unterhalb der Elektroden eines elektr. Lichtbogenofens Ringe aus Abfällen solcher Stähle hergestellt, der Innenraum dieser Ringe mit Mischungen von gleichen Abfällen u. Oxyden von Metallen, welche Bestandteile der herzustellenden Legierungen bilden sollen, z. B. Fe₂O₃, Cr₂O₃ o. dgl., gefüllt, durch Einschalten des Stromes Schmelzen der Beschickung bewirkt, nach Bedarf Abfall oder Abfallmischung nachgefüllt u. der Raum zwischen Beschickung u. Elektroden mit CaO o. dgl. gefüllt. (A. P. 1 844 598 vom 11/8. 1930, ausg. 9/2. 1932.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Howard Scott**, Wilkinsburg, V. St. A., *Legierungen*. Die Legierungen enthalten Fe, C, Ni u. Mn. Der Geh. an C soll nicht mehr als 0,3%, die Summe des Geh. an Ni + dem 2 $\frac{1}{2}$ -fachen des Geh. an Mn nicht weniger als 30 u. nicht mehr als 36% vom Gewicht der Legierung betragen; sie enthalten z. B. neben höchstens 0,3% C etwa 80% Fe u. je 10% Ni u. Mn. Die Erzeugnisse besitzen sehr hohe Ausdehnungskoeffizienten. (A. P. 1 843 903 vom 11/8. 1927, ausg. 2/2. 1932.) KÜHLING.

British and Dominions Feralloy Ltd. und **James Warwick Bampfyde**, London, *Legierungen*. Die durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandteile erhaltenen Legierungen enthalten neben Fe 10—18% Al, 2—8% B u. gegebenenfalls bis 2% Mo oder W, z. B. 14% Al, 5% B u. 1% Mo oder W. Sie sind durch große Härte ausgezeichnet u. dienen zur Herst. von Schneid- u. Bohrwerkzeugen. (E. P. 364 300 vom 11/12. 1930, ausg. 28/1. 1932.) KÜHLING.

John William Brannon, Asea, V. St. A., *Härten von Stahlgegenständen*. Die zu härtenden Gegenstände werden auf Kirschrotglut erhitzt, durch Eintauchen, Bestreuen o. dgl. mit einer Schicht von Borax, SiO₂ oder beiden bedeckt, dann auf stärkere Rotglut erhitzt, in W. teilweise abgekühlt, aus dem Kühlwasser entfernt u. nach Entstehung der gewünschten Anlauffarbe völlig in W. abgekühlt. (A. P. 1 843 200 vom 19/8. 1930, ausg. 2/2. 1932.) KÜHLING.

Soc. d'Exploitation des Procédés Mahoux, Paris, übert. von: **André Paul Mahoux** und **Georges Mahoux**, La Garenne, Frankreich, *Stahlhärtung*. (E. P. 363 376 vom 6/8. 1930, ausg. 14/1. 1932. F. Prior. 18/11. 1929. — C. 1932. I. 869 [Aust. P. 28115/1930].) KÜHLING.

Soc. d'Exploitation des Procédés Mahoux, Paris, übert. von: **André Paul Mahoux** und **Georges Mahoux**, La Garenne, Frankreich, *Metallbehandlung*. An Stelle von Stahl u. Fe werden der Behandlung mit elektromagnet. oder unter der Hörbarkeitsgrenze liegenden mechan. Erschütterungen in Ggw. von C, N₂ oder diese Stoffe enthaltenden Gasen bei unterhalb ihrer FF. liegenden Tempp. andere Metalle oder Legierungen, wie Cu, dessen Legierungen, Al u. dgl. ausgesetzt. Diese Metalle, sowie Stahl u. Fe können auch in derselben Weise in Ggw. von gepulvertem Zn, Cu, B, Ni, Cr, Mo, Al, Si, Mn, Sn behandelt werden, wobei die genannten Stoffe in die behandelten Metalle hineindiffundieren u. es können auch Bestandteile von Legierungen ganz oder teilweise herausgezogen werden, wenn die Legierungen in Ggw. eines Körpers, der den zu entfernenden Stoff bindet, der erwähnten Behandlung unterworfen werden. Z. B. gibt Gußeisen einen Teil seines C an kohlenstoffarmes Eisenpulver ab. (E. PP. 365 033, F. Prior. 27/2. 1930 u. 365 034, F. Prior. 14/6. 1930, vom 7/8. 1930, ausg. 11/2. 1932. Zus. zu E. P. 363 376; vgl. vorst. Ref.) KÜHLING.

Hanson-Van Winkle-Munzing Co., V. St. A., *Glätten von Stahl und Eisen*. Die von Rost u. Schuppen befreiten Eisen- oder Stahlgegenstände werden in einem Gleichstrom von 12 bis 39 Amp. je qcm Anodenfläche als Anoden geschaltet. Als Elektrolyt dient wss. H₂SO₄ von 25 bis 75% Säuregeh. Die Temp. des Elektrolyten soll weniger als 38° betragen. Die so behandelten Stahlgegenstände besitzen eine hochglänzende, Eisengegenstände eine etwas mattere Oberfläche. (F. P. 718 897 vom 19/6. 1931, ausg. 29/1. 1932. Canad. Prior. 9/10. 1930.) KÜHLING.

Cinkarna und Wilhelm Menzel, Celje, *Zerlegung der Erdalkalisulfate und Entfernung des Schwefels aus sulfidischen Erzen*, z. B. Zinkerzen. Die Erze werden in 2 Stufen geröstet: Beim Vorrösten setzt man Kohlenhydrate u. W. enthaltende Brennstoffe, wie Lignit u. dgl. in solcher Menge zu, wie sie zur Red. u. Zers. des Sulfats erforderlich sind. (Jugoslaw. P. 7349 vom 22/8. 1929, ausg. 1/10. 1930.) SCHÖNFELD.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Verarbeitung von Kupfererzen*. Die Kupfererze werden angereichert u. in einen geringeren kupferreichen u. einen größeren kupferarmen Anteil geschieden. Der kupferreiche Anteil wird zunächst geröstet, mit W. u. verd. Säure ausgelaugt, vorhandenes Eisenoxysalz mittels Cu_2S reduziert u. die Lsg. elektrolysiert. Die Auslaugungsrückstände werden mit dem kupferarmen Anteil vereinigt, geröstet u. mit verd. Säure ausgelaugt. Die erhaltene, gegebenenfalls mit CaO behandelte Lsg. wird zum Auslaugen weiterer Mengen kupferreicher Konzentrate verwendet. — Die bei der Elektrolyse der Lsgg. entfallende verd. Säure dient zum Auslaugen weiterer Mengen kupferarmen Konzentrats. (A. P. 1 841 437 vom 9/11. 1926, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Verarbeiten von Kupfererzen*. Erze, welche gleichzeitig oxyd. u. sulfid. Cu enthalten, werden gemahlen u. mit verd. Säure ausgelaugt. Die erhaltene Lsg. wird in bekannter Weise auf metall. Cu oder Verb. des Cu verarbeitet, vorzugsweise elektrolyt., unter wiederholter Red. des vorhandenen Eisenoxysalzes zu Oxydulsalz mittels SO_2 . Der Auslaugungsrückstand wird angereichert, die gegebenenfalls in kupferreiche u. kupferarme Anteile geschiedenen Konzentrate abgeröstet u. zweckmäßig fraktioniert ausgelaugt, um reine u. unreinere Kupferlsgg. zu gewinnen, aus diesen in bekannter Weise Cu ausgeschieden u. die abfallenden Lsgg. zum Auslaugen neuer Mengen von Erz bzw. Konzentrat verwendet. (A. P. 1 841 438 vom 11/2. 1927, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

International General Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Berlin, *Isolierende Schichten auf Metallen*. Die zu isolierenden Metalle, z. B. Kupferdrähte, werden durch geschmolzene Fluoride, z. B. KF gezogen, zweckmäßig unter Anlegung eines elektr. Potentials zwischen dem Metall u. dem Fluoridbad. Es bildet sich ein festhaftender Belag des Fluorides des behandelten Metalles u. darüber eine Schicht des ursprünglichen Fluorids. Das bis auf die Temp. der Schmelze erhitzte Metall wird in nicht oxydierender Atmosphäre abgekühlt. (E. P. 365 422 vom 7/4. 1931, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 7/4. 1930.) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Robert T. Wood**, Lakewood, V. St. A., *Verbesserung des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften leicht oxydierbarer Metalle*, wie Al , Mg u. Legierungen dieser Metalle. Durch die geschmolzenen Metalle wird He geleitet. Es werden Gaseinschlüsse u. oxyd. u. ähnliche Beimengungen entfernt. Letztere werden von der Oberfläche des Bades abgeschöpft. (A. P. 1 845 694 vom 1/4. 1931, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloomfield, V. St. A., *Uranium*. Doppelhalogenide des U u. der Alkalimetalle, besonders KUF_5 , werden in geschmolzenen Alkalihalogeniden, besonders einer Mischung von NaF u. KF , gel., u. die Lsg., z. B. mit Kohlelektroden, bei etwa $700\text{--}800^\circ$ u. Stromdichten von 0,27 Amp. je cm^2 , elektrolysiert. Das in Pulverform abgeschiedene U wird durch aufeinanderfolgendes Waschen mit W., verd. Säure, W. u. A. gereinigt, u. gegebenenfalls in inerter Atmosphäre gesintert. (A. P. 1 842 254 vom 11/5. 1928, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

R. Carl, Wien, *Elektrolytische Abscheidung von Silber und anderen edlen und unedlen Metallen aus diesen bestehenden Legierungen*, dad. gek., daß man die betreffenden Legierungen als Anoden in möglichst neutralen Elektrolyten verwendet. Die Anionen der Badfl. bilden mit dem Ag u. den anderen Metallen II. Salze, an der Kathode hingegen treten die Hydroxylionen auf u. bedingen die Bldg. von Silberoxyd u. Hydroxyden der anderen Metalle. Das gebildete AgO wirkt als Depolarisator an der Kathode u. hier scheidet sich nicht haftendes, feinverteiltes Ag ab, während die Hydroxyde der unedlen Metalle zum Teil oder ganz unverändert bleiben. Die depolarisierende Wrkg. des AgO wird durch eine ständige Bewegung der Badfl. bedingt bzw. gefördert. Aus dem Gemenge der unedlen Metalle oder deren Hydroxyde mit dem Edelmetall löst man die Verb. der unedlen Metalle mittels geeigneter Säuren oder Basen heraus. (Ung. P. 87 524 vom 25/6. 1923, ausg. 16/2. 1931. Oe. Prior. 24/11. 1922.) G. KÖNIG.

William W. Varney, übert. von: **James B. Grenagle**, Baltimore, V. St. A., *Legierungen*. Mischungen von UO_2 u. ZrO_2 werden in einen elektr. Ofen, in Kohle o. dgl. verpackt u. auf $2500\text{--}2600^\circ$ bis zur völligen Red. erhitzt, dann wird die Temp. auf 2300 bis 2400° erniedrigt u. oxyd. Manganerz zugegeben. Die ausgeschmolzene Legierung wird etwa 15 Min. in fl. Zustand erhalten u. dann in auf etwa 1200° vorerhitzte Formen gegossen. Die Erzeugnisse sind zur Bereitung von Schnellstahl, zur Herst. von Messerklingen u. dgl. geeignet. (A. P. 1 845 145 vom 21/10. 1929, ausg. 16/2. 1932.) KÜHL.

Herman A. Schubert, übert. von: **William A. Schubert**, Troy, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 35—75% Sn, 20—60% Zn, 1—4% Sb, 1—4% Pb, 0,5 bis 4% Al u. gegebenenfalls geringen Mengen von Ca o. dgl. Die Legierungen sind zum Verlöten von Al u. Legierungen des Al geeignet u. können ohne Flußmittel gebraucht werden. (**A. P. 1 845 103** vom 14/8. 1930, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Legierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al 6,5—7,5% Mg u. 0,3—0,8% Mn, u. müssen frei sein von Sb. Sie sind durch mechan. Festigkeit u. Beständigkeit gegen zerstörende Einww., besonders Seewasser, ausgezeichnet. (**E. P. 364 507** vom 15/6. 1931, ausg. 28/1. 1932. D. Prior. 21/8. 1930.) KÜHLING.

Aluminium-Industrie Akt.-Ges., Neuhausen, *Erhöhung der Streck- und Elastizitätsgrenze von legiertem Aluminiumdraht* der Zus. 0,3—1% Si, höchstens 0,5% Fe, 0,3—1% Mg, Rest Al, dad. gek., daß der fertig gezogene Draht nach dem Anlassen um 0,5—2% gestreckt u. darauf erneut bei 50—160° angelassen wird. — Das Verf. dient dazu, die Herabsetzung der Streck- u. Elastizitätsgrenze zu beseitigen, welche der legierte Aluminiumdraht beim Fertigmachen mit anschließender Hitzebehandlung erfährt. (**D. R. P. 545 337** Kl. 40d vom 29/2. 1928, ausg. 29/2. 1932.) KÜHLING.

Pankrác Keil, Prag, *Bronze*, enthaltend 0,25—5% Ti oder 0,1—2,8% V. Insbesondere werden als widerstandsfähige Bronzelegierungen angeführt: 1. 8,043% Pb, 8,288% Sn, 1,25% Zn, 0,2% P, 0,6% Fe, 81,32% Cu, 0,299% Ti; 2. 8,28% Sn, 3,72% Zn, 87,83% Cu u. 0,17% V. (**Tschechosl. P. 31 568** vom 11/5. 1928, ausg. 10/3. 1930.) SCIÖNFELD.

Charles Frederic Sherwood, Highland Park, V. St. A., *Porige Metallkörper*. Mischungen von gepulverten Metallen, einem flüchtigen Schmiermittel u. gegebenenfalls einem Bindemittel, z. B. Mischungen von 75—95% gepulvertem Cu, 5—20% gepulvertem Sn, bis 2% Graphit u. 0,2—5% flüchtigem Schmiermittel werden unter hohem Druck geformt u. in einem reduzierenden oder neutralen Salzbad, zweckmäßig in geschmolzenem NaCN, zum Sintern erhitzt. Die Erzeugnisse finden als Lagermetalle Verwendung. (**E. P. 364 546** vom 30/9. 1930, ausg. 4/2. 1932. A. Prior. 13/11. 1929.) KÜHLING.

Charles Frederic Sherwood, Highland Park, V. St. A., *Porige Metallkörper*. Gepulverte Metalle oder Metallmischungen, besonders Mischungen von 89 Teilen Cu u. 10% Sn werden mit der Lsg. von $\frac{1}{2}$ —5% eines festen Schmiermittels, z. B. mit der äth. Lsg. von 1% Stearinsäure getränkt, das Lösungsm. verjagt, die M. unter Druck zu Formstücken gepreßt u. mittels elektr. Ströme auf etwas unterhalb des F. der Mischung liegende Temp. erhitzt. Die Erzeugnisse dienen als Lagermetalle, elektr. Kontakte u. dgl. (**E. P. 365 068** vom 30/9. 1930, ausg. 11/2. 1932. A. Prior. 13/11. 1929.) KÜHLING.

Joseph Gloster Ltd. und Leonard James Gloster, Birmingham, *Geformte Massen*. Mischungen von Kunstharz o. dgl. u. feinverteilten elektr. leitenden Stoffen, wie Metallpulver, Kohle oder Graphit, werden geformt, elektrolyt. mit Metallen, besonders Ag, bedeckt u. geglättet. Die Erzeugnisse haben das Aussehen von aus reinen Metallen bestehenden Gegenständen bei größerer Haltbarkeit. (**E. P. 363 432** vom 27/3. 1930, ausg. 14/1. 1932.) KÜHLING.

Refined Steel Products Co., übert. von: **Ben F. Hardesty**, Pittsburgh, V. St. A., *Reinigen von Metallen*. Von Fe verschiedene Metalle, z. B. Al, werden mit BeO enthaltenden, niedriger als das zu reinigende Metall schm. Mischungen u. einem Gas entwickelnden Stoff, wie Na₂CO₃, verschmolzen. Vorhandene Metalloxyde werden entfernt u. die physikal. Eigg. der Metalle verbessert. (**A. P. 1 841 599** vom 9/1. 1930, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Humphries Ramage**, Bloomfield, V. St. A., *Reinigen von Metallen*. Zwecks Befreiung von Metallen, wie W, Mo, Cr, Fe, Cu u. besonders Ni, sowie Legierungen dieser Metalle von Gaseinschlüssen u. Metalloiden, welche, wie Carbide, Oxyde, Sulfide oder Phosphide, flüchtige Wasserstoffverb. bilden, werden die ersteren im Strome von möglichst reinem trockenem H₂, bis zur restlosen Entfernung der erwähnten Stoffe u. dann, zwecks Entfernung des aufgenommenen H₂, im Vakuum erhitzt. Die Erzeugnisse dienen zur Herst. von Glühlampen, Elektronenröhren u. dgl. (**A. P. 1 842 200** vom 4/5. 1928, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

Soc. an. des Ateliers de Secheron, Genf, *Lötverfahren*. Das Löten gemäß der Erfindung erscheint als Vereinigung der Lichtbogen- u. Thermitschweißung. Ein metall. Lötstab, der als Lichtbogenelektrode dient, ist von einer Hülle umgeben,

welche aus einer beliebigen Thermitmischung, wie Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 o. dgl. + Al , Si , Ca o. dgl., bzw. Gemischen solcher Stoffe, einem ein Gas abgebenden Stoff, z. B. einem Carbonat oder einem Hydrat oder Gemischen von beiden u. gegebenenfalls einem Bindemittel, wie Wasserglas, besteht. Der gasentwickelnde Stoff kann das Carbonat, Hydrat o. dgl. des Lötmetalles, z. B. Siderit, MnCO_3 o. dgl. sein. Das bei der Thermitr. entwickelte Gas bläst Verunreinigungen von der Lötstelle fort u. erlaubt deshalb ununterbrochene Durchführung des Lötvorganges. (E. P. 363 921 vom 26/3. 1931, ausg. 21/1. 1932. Oe. Prior. 27/3. 1930.) KÜHLING.

H. L. Spence Co., Virginia, übert. von: **Harry L. Spence**, Richmond, V. St. A., *Lötmetall*. Das Lötmetall besteht aus einer Legierung, welche 80–96% Cu, 1–10% Si u. 1–5% Mn, z. B. 96% Cu, 3% Si u. 1% Mn enthält. Es dient zum Verlöten von Bronze u. Fe oder Stahl mittels Lichtbogens. (A. P. 1 840 921 vom 1/8. 1929, ausg. 12/1. 1932.) KÜHLING.

Lucien Lemaitre, Frankreich, *Lötmittel*. Das Lötmittel besteht aus einem gepulverten Metall, wie Zn, Messing, Cu, Ag oder Au, oder einem Metalloid, wie amorphem P oder Mischungen von Metall- u. Metalloidpulver, einer leicht flüchtigen Fl., wie A., Bzn., C_2HCl_3 o. dgl., einer nicht unzers. flüchtigen Fl., wie Öl, u. gegebenenfalls einem Flußmittel, wie H_3BO_3 . Das Mittel wird auf der Lötstelle verrieben u. diese anschließend mit Graphit bedeckt. (F. P. 719 454 vom 3/7. 1931, ausg. 5/2. 1932.) KÜHL.

Union Carbide and Carbon Research Laboratories Inc., New York, übert. von: **Chester Mott**, Denver, V. St. A., *Harllötstäbe*. Die Stäbe bestehen aus einer Seele aus Manganstahl, der bis zu 2% Cr enthalten, aber auch frei von Cr sein kann u. einem Mantel aus manganarmem oder -freiem Chromstahl mit wenigstens 9% Cr. Der Gesamtgeh. der Stäbe an Cr soll 4–10% betragen. (A. P. 1 841 624 vom 28/12. 1927, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

Edward G. Budd Mfg. Co., übert. von: **Joseph W. Meadowcroft**, Philadelphia, V. St. A., *Schweißen von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Ein Lötstab aus Al oder Legierungen des Al wird mit einer breiförmigen Mischung von 3% K_2CO_3 , 3,7% KCl , 6,9% LiCl , 7,2% K_2SO_4 , 20% Borax, 21% H_3BO_3 , 38,2% Na_2CO_3 u. W. überzogen, getrocknet, gegen die zu verschweißende Stelle gehalten u. die Flamme eines Acetylen- oder Wasserstoffsaurestoffgebläses auf diese Stelle gerichtet. (A. P. 1 845 029 vom 12/1. 1924, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, übert. von: **James C. Vignos**, Nitro, V. St. A., *Metalbeizflüssigkeiten*. Nicht oxydierenden verd. Säuren werden Schwefelverb. von Aldehyden oder Oxydationsprodd. oder Ammoniakderiv. von ihnen zugesetzt, z. B. Trithioaldehyd, das zugehörige Sulfon oder Thialdin. Die schützende Wrkg., welche diese Beizmittel auf unverändertes Metall ausüben, ist größer als die von schwefelfreien Aldehyden u. Aldehydammoniak. (A. P. 1 843 653 vom 14/1. 1928, ausg. 2/2. 1932.) KÜHLING.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., Delaware, übert. von: **Floyd F. Oplinger**, Perth Amboy, V. St. A., *Elektrolytisches Verzinnen*. Elektrolysiert werden überschüssiges Ätzalkali enthaltende wss. Alkalistannatlgg. Der Geh. an freiem Ätzalkali soll 1,6 Mol. je Mol. Alkalistannat u. darüber hinaus 0,2–0,4 Mol. je Liter Badfl. betragen. Die Stromstärken betragen etwa 10 Amp. je Quadratfuß, die Temp. 60–85°. Die auf Stahl, Cu, Messing, Pb, Zn, Cd o. dgl. erzeugten Beläge sind glatt u. dicht. (A. P. 1 841 978 vom 6/2. 1929, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

United Chromium, Inc., übert. von: **Colin G. Fink**, New York, und **Hugh David Mc Leese**, Brooklyn, V. St. A., *Verchromen*. Die Verchromung erfolgt elektrolyt. mit geringen Stromdichten bei Temp. bis 35° unter Verwendung von Elektrolyten, welche aus wss. Lsgg. von CrO_3 u. Fluorverb., besonders H_2SiF_6 , bestehen, die gegebenenfalls noch H_3BO_3 , H_2SO_4 o. dgl. enthalten können. Die Menge der Fluorverb. soll höchstens 10 g, als CrF_3 berechnet, je Liter einer Lsg. von 250 g CrO_3 in W. betragen. (A. P. 1 844 751 vom 12/8. 1925, ausg. 9/2. 1932.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **Goodwin Horace Howe**, Scotia, V. St. A., *Verchromen*. Die zu verchromenden, z. B. eisernen Gegenstände u. eine ausreichende, aber geringe Menge Cr werden, ohne sich zu berühren, in einem z. B. aus Alundum bestehenden porigen Behälter angeordnet, der sich, zweckmäßig innerhalb eines weiteren, nicht porigen Behälters befindet u., wenn erwünscht, in einer inertem M., wie Al_2O_3 , verpackt ist, welche noch gepulvertes Cr u. einen Träger, wie NH_4Cl , enthalten kann. Nach längerem Erhitzen auf etwa 1000° hat sich auf dem zu überziehenden Metall eine dünne glänzende Chromschicht gebildet, die fest haftet u.

den Gegenstand vor zerstörenden Einww. schützt. (E. P. 363 954 vom 26/5. 1931, ausg. 21/1. 1932. A. Prior. 29/5. 1930.) KÜHLING.

Johnson, Matthey & Co. Ltd., Alan Richard Powell und Arthur William Scott, London, *Elektrolytisches Platinieren*. Als Elektrolyte dienen wss. Lsgg., welche ein Alkalimetallplatinat, z. B. Na_2PtCl_6 , einen Stabilisator, wie $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, H_3PO_4 , HNO_3 , deren Salze o. dgl., sowie eine geringe Menge freies Alkalimetallhydroxyd, z. B. weniger als 2,5%, zweckmäßig 0,2—1% NaOH , enthalten. Elektrolysiert wird bei mehr als 40°, zweckmäßig 65—85°. Es werden weiße, glänzende, glatte u. festhaftende Beläge erhalten. (E. P. 363 569 vom 12/3. 1931, ausg. 14/1. 1932.) KÜHLING.

Franz Schreiber, Belgien, *Verzinken von Eisen*. Das zum Verzinken dienende geschmolzene, eisenfreie Zn befindet sich auf der Oberfläche eines Bleibades in einem Behälter, dessen Innenwände gegen den Angriff des Zn durch eine Schicht von keram. Stoff geschützt sind. Das zu verzinkende Fe wird abgebeizt, von anhaftendem Eisenalz durch Waschen, Bürsten o. dgl. mit alkal. W. sorgfältig befreit, in eine Lsg. eines eisenfreien Chlorides, besonders ZnCl_2 , getaucht, gegebenenfalls erwärmt u. etwa 1 Min. lang in das Zinkbad gebracht. (F. P. 719 030 vom 23/6. 1931, ausg. 1/2. 1932.) KÜHL.

Ernst Gideon Beck, Pforzheim, *Herstellung von doubleartigen Waren durch Erhitzen einer elektrolytisch aufgetragenen Auflage nach Patent 528885*, dad. gek., daß die Umföhrung einer fertigen oder halbfertigen Ware dadurch bewirkt wird, daß auf der Ware ein Nd. eines entsprechend gefärbte Legierung bildenden Metalls aufgebracht u. die Ware dann unterhalb des F. erhitzt wird. — Das Verf. soll auch auf massive Goldwaren u. andere Edelmetalle anwendbar sein. (D. R. P. 545 589 Kl. 48a vom 26/3. 1926, ausg. 3/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 528 885; C. 1931. II. 4095.) KÜHL.

K. K. Russetzki, U. S. S. R., *Verfahren zur galvanoplastischen Nachbildung fertiger Gegenstände*. Von dem nachzubildenden Gegenstand wird in üblicher Weise eine Matrize angefertigt u. mit einer Metallfolie, z. B. Stanniol, überzogen. Darauf wird auf galvanoplast. Wege auf die Metallfolie eine Metallschicht niedergeschlagen u. nach Abtrennung des Nd. zusammen mit der Metallfolie die Form mit einer erstarrenden M. ausgegossen, wobei in diese noch Verstrebungen eingelegt werden können. (Russ. P. 22 610 vom 5/3. 1930, ausg. 31/8. 1931.) RICHTER.

Jösef Jerzy Boguski und Eugeniusz Mirecki, Warschau, *Entkupfern von Geschützen*. Man setzt in das Geschützrohr ein Metallrohr, z. B. ein Cu-Rohr ein, füllt den Raum zwischen beiden Rohren mit einem alkal. Elektrolyt hohen elektr. Dissoziationsvermögens, z. B. viel NH_3 enthaltender NH_4NO_3 - oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. leitet den Strom derart durch, daß das verkupferte Geschützrohr die Anode, das eingesetzte Rohr die Kathode bildet. (Poln. P. 12 419 vom 11/7. 1924, ausg. 25/10. 1930.) SCHÖNF.

Alexander Kreidl, Wien, *Vorbereitung von eiserner Rohware für die Aufbringung einer Glasur*, dad. gek., daß die dekapierte, trockene Rohware, bevor der Emailauftrag mit einem von Co, Ni u. dgl. freien Email erfolgt, mit einer phosphorsauren Lsg. (etwa 10%₀ig. Lsg. von H_3PO_4), der Salze des Co, Ni, Mn, Cu zugesetzt werden, behandelt u. bei erhöhter Temp. (etwa 225°) getrocknet wird. — Es entsteht eine sehr widerstandsfähige Haftschrift. (D. R. P. 545 340 Kl. 48c vom 28/10. 1925, ausg. 29/2. 1932. Oe. Prior. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Paolo Viarengo, Italien, *Emaillieren beliebiger Gegenstände*. Die zu emaillierenden Gegenstände werden nacheinander mit 3 Schichten bedeckt, von denen jede Bestandteile enthält, welche sich mit Bestandteilen der benachbarten Schicht vereinigen. Z. B. wird auf Fe zunächst eine Schicht aus einem Öl, z. B. gekochtem Leinöl, u. PbCO_3 , PbO , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnCO_3 o. dgl. aufgetragen, diese nach dem Trocknen mit einer ebenfalls ein Öl, ferner (einen oder) mehrere verglasbare u. nicht verglasbare Bestandteile, unter ihnen auch einen Bestandteil der ersten Schicht, enthaltenden Schicht u. schließlich mit der eigentlichen Emailmasse bedeckt. (F. P. 719 463 vom 3/7. 1931, ausg. 5/2. 1932.) KÜHLING.

Victor Chemical Works, Chicago, V. St. A., *Entfernen glasiger Emailen von metallischen Gegenständen*. Die Gegenstände werden bei gewöhnlichem Druck mit 20—70%₀ig. Alkalilsgg., z. B. 40—50%₀ig. Natron- oder Kalilauge, möglichst hoch erhitzt. Die Emaille wird zum Teil gel., die Hauptmenge sammelt sich als Schlamm am Boden des verwendeten Behälters. (E. P. 365 425 vom 9/4. 1931, ausg. 11/2. 1932.) KÜHLING.

Grinnell Jones, Cambridge, Massach., *Reinigen von mit Metallsulfid überzogenen Metallflächen*. Das Sulfid wird in H_2S umgesetzt, der sofort gebunden wird. Das Reinigungsmittel enthält eine Säure oder ein saures Salz, z. B. Citronen-, Wein-

Benzoe- oder Salicylsäure oder deren saure Alkalisalze, ferner ein Metall u. (oder) Metalloxyd, z. B. Mg, Zn, Pb, Bi, Cu oder deren Oxyde. In den Beispielen sind genannt: 13,2 Teile Mg, 100 Teile saures weinsaures Na u. 3,3 Teile CuO oder 33 Teile Zn, 100 Teile saures weinsaures Na u. 8,4 Teile CuO. (A. P. 1 846 733 vom 7/9. 1927, ausg. 23/2. 1932.) MÜLLER. M. F.

Dr. Otto Sprenger Patentverwertung Jirotká m. b. H., Vaduz, Herstellung von Manganoxycyden enthaltenden Überzügen auf Aluminium, Magnesium und ihren Legierungen unter Verwendung angesäuertem Permanganatbädern, dad. gek., daß, ein schon in der Kälte wirksames Bad zu erhalten, den bekannten Bestandteilen Salze des 2- oder 3-wertigen Mn bzw. Schwermetallsalze in ihren niedrigen Oxydationsstufen zugegeben werden. — Es empfiehlt sich, den Bädern außerdem Alkalichromat zuzusetzen. Der Farbton der festhaftenden Ndd. wird durch zugesetzte Schwermetallsalze verändert. (D. R. P. 546 466 Kl. 48d vom 26/2. 1929, ausg. 12/3. 1932.) KÜHLING.

Mieczysław Wiewiórski, Polen, Rostschutz. Die Eisengegenstände werden in eine konz. NaOH-Lsg. eingetaucht, welche Salze von Pb u. anderen Metallen, wie Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn usw., d. h. von Metallen der zwischen Mn u. Hg liegenden elektr. Spannungsreihe, enthalten. In die NaOH-Lsg. gibt man bei 100—110° gepulvertes KCN u. die Metallsalze. Das Eintauchen dauert 10—20 Min., Temp. 120—125°. Es versteht ein schwarzer, rostschützender Überzug. (Poln. P. 12 850 vom 24/6. 1929, ausg. 30/1. 1931.) SCHÖNFELD.

[russ.] W. K. Malyschew, Technologie der Metalle. Kurzes Lehrbuch der Legierungen. Leningrad: Kubutsch-Verlag 1932. (IV, 124 S.) Rbl. 1.75.

J. H. G. Monypenny, Stainless iron and steel; 2 nd. ed. New York: Wiley 1931. (584 S.) 8°. S. 7.—

IX. Organische Präparate.

I. I. Woronzow und P. N. Ssokolowa, Zur Darstellung der Nevile-Wintherschen Säure. Technolog. Nachprüfung der Verf. zur Darst. von 1,4-Naphtholsulfonsäure aus Naphthionat. Für die Technik am geeignetsten ist das Verf. des D. R. P. 109 102 (unter Anwendung geringerer Bisulfitmengen) u. das Verf. des A. P. 1 580 714. (Anilin-farbenind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlennost] 1931. No. 1. 21—26.) SCHÖ.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: Alphons O. Jaeger, Crafton, Pennsylvania, V. St. A., Katalytische Dehydrierung organischer Verbindungen. Organ. Verbb. mit einer OH-Gruppe werden in Dampfform bei höheren Temp. über eine dehydrierend wirkende Kontaktmasse geleitet, die einen natürlichen oder künstlichen Basenaustauscher oder Umwandlungsprodd. derselben enthält. Beispielsweise werden so A. bei 200—300° zu Acetaldehyd, Cyclohexanol bei 220—300° zu Cyclohexanon, Isopropylalkohol oder sekundärer Butylalkohol bei 300—400° zu Aceton bzw. Methyläthylketon, Benzylalkohol zu Benzaldehyd dehydriert. (A. P. 1 827 317 vom 3/4. 1928, ausg. 13/10. 1931.) R. HERBST.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: Alphons O. Jaeger, Crafton, Pennsylvania, V. St. A., Katalytische Reduktion von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere solchen mit Carbonylgruppen. Dieselben werden in Dampfform mit reduzierenden Gasen bei erhöhten Temp. über Kontaktmassen geleitet, die einen natürlichen oder künstlichen Basenaustauscher u. daneben zweckmäßig mindestens einen Katalysator aus den Gruppen der Red.- u. Oxydationskatalysatoren u. dehydratisierenden Katalysatoren enthalten. Nach dem Verf. werden unter geeigneter Wahl der Zus. der Kontaktmasse beispielsweise Oxyde des Kohlenstoffs zu Formaldehyd, Methanol oder CH₄, Ketone zu sekundären Alkoholen, Ester zu Aldehyden u. Alkoholen, Aldehyde zu primären Alkoholen reduziert. Die Kontaktmassen können weiterhin auch Kondensationen u. Polymerisationen befördernde Katalysatoren als Komponenten enthalten, u. dann gleichzeitig den Aufbau höherer Verbb., wie höherer Alkohole, Ketone u. KW-stoffe, bewirken. (A. P. 1 834 621 vom 21/2. 1928, ausg. 1/12. 1931.) R. HERBST.

Selden Co., Pittsburgh, Pennsylvania, übert. von: Alphons O. Jaeger, Chicago, Illinois, V. St. A., Reduktion von Kohlendioxyd. CO₂ wird durch Überleiten mit H₂ oder solchen enthaltenden Gasen über verschiedenartig zusammengesetzte Katalysatoren bei höheren Temp. stufenweise reduziert, u. zwar der Reihenfolge nach zu CO, Formaldehyd, Methanol u. CH₄. Für die 1. Stufe werden schwach reduzierend u. dehydratisierend wirkende Katalysatoren angewandt, u. es wird dabei bei 200—450° u. gegebenen-

falls bei erhöhtem Druck gearbeitet. In der 2. Stufe, die zu Formaldehyd führt, werden bei gleichen Temp. u. Drucken Katalysatoren gebraucht, die aus schwach wirkenden Red.- u. einem Überschuß von Oxydationskatalysatoren bestehen, um eine möglichst milde Red.-Wrkg. zu garantieren. Die 3. Stufe wird zweckmäßig bei erhöhtem Druck u. bei Temp. von 250—390° in Ggw. eines Gemisches von milden Red.- u. Oxydationskatalysatoren, in dem jedoch die Red.-Katalysatoren überwiegen, ausgeübt. Die Red. zu CH₄ in der 4. Stufe erfolgt schließlich in Ggw. eines Gemisches aus kräftig wirkenden Red.-Katalysatoren u. dehydratisierend wirkenden Katalysatoren. Dabei sind unter schwach wirkenden Red.-Katalysatoren beispielsweise Cu, Ag, Pb, Cd, Zn, Mg, Mn, Sn, Au, Pt, unter stark reduzierend wirkenden Katalysatoren hauptsächlich Fe, Ni, Co u. Pd, unter Oxydationskatalysatoren Oxyde u. Salze des Cr, V, Mn, Th, U, Zr, Ti, Mo, W, Ce, unter dehydratisierend wirkenden Katalysatoren z. B. Oxyde u. Salze des Th, Al, Si, Mo, W, Zr, U, Be, Zn, Ti zu verstehen. Mit Vorteil können die Katalysatoren auf großoberflächigen Trägermaterialien, wie Silicagel, Kieselgur, Koks, Bimsstein usw., niedergeschlagen sein. (A. P. 1 831 179 vom 28/8. 1925, ausg. 10/11. 1931.) R. HERBST.

B. A. S. Co., Philadelphia, übert. von: **Eugene E. Ayres jr.**, Swarthmore, Pennsylvania, V. St. A., *Chlorierungsverfahren*. KW-stoffe, wie *Pentan*, werden mit Cl₂ in der Dampfphase behandelt u. aus dem dampfförmigen bzw. gasförmigen Rk.-Prodd. die chlorierten KW-stoffe durch ausreichende Kühlung u. Rektifikation entfernt. Aus dem von der Rektifikationskolonne abziehenden Gemisch von unverändertem KW-stoff u. HCl wird alsdann der letztere, gegebenenfalls nach Zumischung eines Hilfsgases von hohem Dampfdruck, unter solchen Bedingungen mit W. herausgewaschen, daß der KW-stoff dampfförmig bleibt. Die verbleibenden KW-stoffdämpfe werden danach mit Alkalilauge gewaschen, von mitgerissenem W. nach der Kondensation befreit u. dem Chlorierungsapp. im Kreislauf erneut zugeführt. Die HCl-Absorption wird hierbei so geleitet, daß eine starke, handelsmäßige Salzsäure anfällt. Das Verf. wird an Hand einer schemat. Zeichnung der Apparatur näher erläutert. (A. P. 1 831 474 vom 4/2. 1927, ausg. 10/11. 1931.) R. HERBST.

B. A. S. Co., Philadelphia, übert. von: **Eugene E. Ayres jr.**, Swarthmore, Pennsylvania, V. St. A., *Chlorierungsverfahren*. Zu vorst. Ref. nach A. P. 1 831 474 ist folgendes hinzufügen: Die von dem HCl befreiten KW-stoffe werden vor der Rückkehr nach dem Chlorierungsapp. durch Behandlung mit gasförmigem HCl prakt. vollständig getrocknet, indem dabei die Feuchtigkeit in Form von Salzsäure niedergeschlagen u. abgeschieden wird. Es kann im Rahmen des Verf. hierzu das die Rektifikationskolonne verlassende Gemisch von unverändertem KW-stoff u. HCl benutzt werden, das dann erst nach dieser Behandlung zur HCl-Absorption geleitet wird. (A. P. 1 835 202 vom 4/2. 1927, ausg. 8/12. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Curt Schumann** und **Hanns Ufer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Äthern aus Alkylschwefelsäuren* in kontinuierlicher Weise, dad. gek., daß man die durch prakt. vollständige Verseifung von bereits teilweise zerlegter Alkylschwefelsäure entstehenden Dämpfe in einer anschließenden Kolonne rektifiziert u. die hierbei erhaltenen, im wesentlichen aus hochprozentigem Alkohol bestehenden Dämpfe mit frischer auf Temp. über 100° erhitzter Alkylschwefelsäure in Berührung bringt. — Die Arbeitsweise wird an der Hand einer schemat. Zeichnung der Apparatur näher erläutert, wobei die Gewinnung von *Diäthyläther* aus Äthylschwefelsäure beschrieben wird. Als Ausgangsmaterialien dienen zweckmäßigerweise die Alkylschwefelsäuren, die durch Absorption von Olefinen mittels Schwefelsäure nach bekannten Verff. erhalten werden. Indem in der 2. Stufe die vollständige Verseifung der bereits teilweise zerlegten Alkylschwefelsäure in Ggw. von NH₃ durchgeführt wird, wird mit dem Verf. direkt eine Erzeugung von *Ammonsulfat* verbunden. (D. R. P. 544 284 Kl. 12o vom 9/8. 1930, ausg. 16/2. 1932. E. P. 362 593 vom 13/10. 1930, ausg. 31/12. 1931. F. P. 718 181 vom 5/6. 1931, ausg. 20/1. 1932. D. Prior. 8/8. 1930.) R. HERBST.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Herstellung von Butylalkohol*. Zu dem Ref. nach E. P. 336 811; C. 1931. I. 1165 ist folgendes zu bemerken: Im Gegensatz zur britischen Patentschrift wird in dieser entsprechenden deutschen angegeben, daß durch Erhöhung der Temp. auf 325° u. des Druckes auf 200—300 at die Butylalkoholausbeute nicht steigt, sondern sinkt. (D. R. P. 545 849 Kl. 12o vom 13/5. 1930, ausg. 5/3. 1932. E. Prior. 28/5. 1929 u. 17/2. 1930.) R. HERBST.

Usine de Melle, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *Herstellung von Mesityloxyd und Homologen desselben*. Zu dem Ref. nach F. P. 687176; C. 1930. II. 3638 ist

folgendes hinzuzufügen: In entsprechender Weise wird aus Methyläthylketon über das Kondensationsprod. $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 3-Methylhepten-(3)-on-(5) $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ (Kp. 167°, D.¹⁵ 0,8547) u. aus Methylpropylketon über das Kondensationsprod. $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ ein Gemisch der Ketone $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ (Kp. 196°) u. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (Kp. 198,4°) erhalten. (E. P. 361 667 vom 23/12. 1930, ausg. 17/12. 1931. F. Prior. 23/12. 1929.) R. HERBST.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt (Erfinder: Walter Bauer, Darmstadt), *Herstellung von α - β -ungesättigten Carbonsäureestern*. Zu dem Ref. nach E. P. 316 547; C. 1929. II. 3251 ist zu bemerken: Nicht β -Chlorpropionsäure, sondern β -Chlorpropionsäureäthylester wird mit 20%ig. alkoh. Natronlauge bei Zimmertemp. unter Kühlung in einer Ausbeute von ca. 90% zu *Acrylsäureäthylester* umgesetzt. Ferner soll die Umsetzung nicht allgemein mit bas. Substanzen, sondern vielmehr mit anorgan. Basen oder alkal. reagierenden Salzen, wie Alkaliacetat oder Alkalicarbonat, mit oder ohne Lösungsm. bzw. Verdünnungsmittel bewirkt werden. (D. R. P. 546 141 Kl. 12 o vom 31/7. 1928, ausg. 12/3. 1932.) R. HERBST.

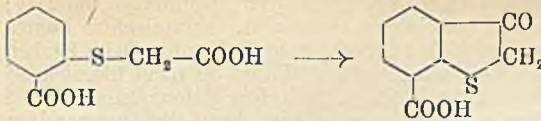
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Pungs und Franz Krägeloh, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Weiterführung des Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß hier als Katalysatoren die Hydroxyde des *Magnesiums* u. *Berylliums* oder das Oxyd des *Berylliums* für sich oder in Gemischen in den Reaktionsraum gebracht werden. — Man leitet z. B. über mit *Berylliumoxyd* überzogene Schamottestücke bei 700° ein aus 10 Voll. C_2H_4 u. 2 Voll. H_2 bestehendes Gasgemisch u. erhält als Rk.-Prod. einen Teer, der über 50% *Rohbenzol* enthält. (D. R. P. 545 164 Kl. 12 o vom 11/9. 1924, ausg. 1/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 509 406; C. 1931. I. 157.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Benzol aus Melhan durch thermische Umwandlung*. Die mit den h. KW-stoffen bei hohen Temp. in Berührung kommenden, aus feuerfesten Baustoffen bestehenden Teile des Ofens sollen mit Überzügen von anorgan. Stoffen, die die Bldg. von Ruß verhindern, überzogen werden, z. B. mit den *Silicaten*, *Boraten* oder *Phosphaten* der *Alkalien*, *alkal. Erden*, des *Cu*, *Mn*, *Pb* u. *Cr*. (F. P. 716 398 vom 1/5. 1931, ausg. 19/12. 1931. D. Prior. 21/5. 1930.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Thermische Behandlung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. Bei der Umwandlung von CH_4 in ungesätt. gasförmige oder in *aromat. KW-stoffe* oder der Wärmepolymerisation ungesätt. KW-stoffe sollen die hohen Temp. ausgesetzten Teile der Apparatur mit elementarem *Si* überkleidet oder daraus hergestellt sein. (F. P. 717 494 vom 22/5. 1931, ausg. 9/1. 1932. D. Prior. 22/5. 1930 u. 29/4. 1931.) DERSIN.

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Walter Prahl, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Chlorbenzol* durch Überleiten von Gemischen aus Bzl.-Dampf, HCl u. O_2 für sich oder im Gemisch mit W.-Dampf, N_2 oder anderen Verdünnungsmitteln bei erhöhten Temp. über Katalysatoren, 1. dad. gek., daß Katalysatoren verwendet werden, die außer Cu ein oder mehrere Metalle der 3. bis 8. Gruppe des period. Systems enthalten. — 2. dad. gek., daß als Träger für die genannten Katalysatoren großoberflächige Stoffe verwendet werden. — Als besonders vorteilhafte Zusätze zum Cu haben sich Co, Ni, Mn, Fe u. Cr erwiesen. Mit Hilfe dieser Kontakte werden bereits bei 170—200° gute Ausbeuten an Chlorbenzol erzielt, ohne daß sich wesentliche Mengen an Nebenprodd. bilden. Die einzigen nachgewiesenen Rk.-Prodd. in dem erhaltenen wasserhellen Kondensat sind *Chlorbenzol*, *Dichlorbenzol* u. Spuren *höher chlorierter Benzole*. Z. B. werden stündlich 70 l Luft, die mit 25 g HCl u. dem Dampf von 200 g Bzl. beladen sind, bei 180° über einen Kontakt geleitet, der durch Tränken von 600 g Kieselsäuregel mit einer Lsg. von 150 g kristall. Cu-Chlorid u. 30 g kristall. Co-Chlorid in 170 cm W. erhältlich ist. Das Kondensat der Rk.-Dämpfe bildet eine fast HCl-freie W.-Schicht u. eine Schicht aus Bzl. u. Chlorbenzol. Aus der letzteren werden durch Dest. Chlorbenzol, eine geringe Menge Dichlorbenzole u. nicht umgesetztes Bzl., das in den Prozeß zurückgeführt wird, isoliert. (D. R. P. 539 176 Kl. 12 o vom 13/4. 1930, ausg. 7/3. 1932. E. P. 362 817 vom 13/4. 1931, ausg. 31/12. 1931. D. Prior. 12/4. 1930. F. P. 715 009 vom 9/4. 1931, ausg. 24/11. 1931. D. Prior. 12/4. 1930.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Josef Haller, Leverkusen), *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxythionaphthen-7-carbonsäure* oder ihren



6-Stellung mit sauren Kondensationsmitteln, B. Cl·SO₃H, behandelt u. die Prodd. gegebenenfalls verseift. (D. R. P. 545 714 Kl. 12 o vom 18/10. 1930, ausg. 5/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 539 331; C. 1932. I. 740.)

M. F. MÜLLER.

Chinosolfabrik Akt.-Ges., Hamburg-Billbrook, *Gewinnung von 5-Chlor-8-oxychinolin*, dad. gek., daß man 8-Oxychinolin (I) in Form seiner halogenwasserstoffsauren Salze in einem geeigneten Lösungsm. mit Sulfurylchlorid behandelt. — Man versetzt z. B. eine Mischung von 543 Teilen I u. 1830 ccm Chlf. bei 30—35° langsam mit 603 g Sulfurylchlorid. Nach beendeter Rk. saugt man ab, wäscht mit Ä., trocknet, verarbeitet mit 81 W. (hierbei wird etwa vorhandene Dichlorverb. als freie Base abgeschieden), neutralisiert das Filtrat mit Na₂CO₃ u. krystallisiert aus A. um. Das Prod. schm. bei 125—125,5°. (D. R. P. 543 789 Kl. 12p vom 14/12. 1930, ausg. 10/2. 1932.)

ALTPIETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

James Blair, *Farbstoffe und ihre Herstellung*. Allgemeine Übersicht über das Farbstoffgebiet. (Canadian Textile Journ. 49. Nr. 4. 35—37. 26/2. 1932.) FRIEDMANN.

J. E. Simons, *Praktische Anwendung der Farbenmathematik auf den Musterentwurf*. (Vgl. auch C. 1932. I. 1298.) Harmon. Farbenzusammenstellung. (Textile Colorist 54. 89—92. 130. Febr. 1932.) FRIEDMANN.

R. E. Rose, *Der Mechanismus der Färbung*. Vf. bespricht zunächst das färber. Verh. von Wolle nach den Arbeiten von SPEAKMAN, E. FISCHER, K. H. MEYER u. MARK. Die Färbung erfolgt durch Auflockerung der Faserstruktur der Wolle durch die Mineralsäure u. durch Rk. der Aminogruppen mit der Farbsäure; nach K. H. MEYER können hierbei nur 13% des Stickstoffs der Wolle mit Säure reagieren. Vf. hat einen App. konstruiert, um mit Hilfe einer Cellophanmembran, die höhere Temp. aushält als Gelatine, die Teilchengröße der Farbstoffpartikel in der Färbflotte zu messen. Seide ist, durch Säuren aufgeschlossen, viel mehr sauren Charakters als Wolle; daher ihre größere Affinität zu bas. Farbstoffen. Das Verh. von Baumwolle wird aus der Feinstruktur der Baumwolle u. aus Adsorptionsphänomenen erklärt. Ein erheblicher Teil der Baumwollfarbstoffe ist kolloidaler Natur u. geht durch Cellophan nicht durch, vor allem auch die Schwefelfarbstoffe. Indigo u. Indigosole gehen durch die Cellophanmembran glatt durch, von den Anthrachinonküpenfarben die k. färbenden besser als die h. färbenden. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 52—58. 18/1. 1932.) FRIEDMANN.

John G. Masson und **E. W. Pierce**, *Praktische Probleme der Wollfärberei*. Diskussion über Probleme der prakt. Wollfärberei. Zuerst wird der schädliche Einfluß der Kochtemp. auf Wolle besprochen: nach MASSON kann der Festigkeitsverlust 40 bis 60% betragen. Am stärksten ist der Angriff alkal. Lsgg., dann von W., dann von schwacher Säure u. am geringsten bei H₂SO₄ von z. B. 10%. Es wird besonders auf den faserschwächenden Einfluß der Chromsäure hingewiesen, der um so größer ist, je mehr die Wolle schon vorher angegriffen war, also z. B. bei Shoddy. *Diamantschwarz F* (BAYER) leidet durch zu starkes Chromieren. Weiter wird festgestellt, daß es keinen Farbstoff gibt, der in hellen Tönen Lichtechtheit mit genügender Walkechtheit vereinigt. Weder *Alizarine Sky Blue* (nicht walkecht), noch *Eriochromazurol* (nicht genügend lichtecht) entsprechen dieser Forderung. Zum Schluß wird die Eignung von Küpenfarben für Wolle besprochen, u. zwar von *Indigo* u. indigoiden Farbstoffen einerseits u. von Anthrachinonderivv. andererseits. Die Lichtechtheit von Indigo auf Wolle ist sehr gut, die von *Bromindigo* in hellen Tönen unzureichend. Die alte Gärungsküpe ergibt mitunter bessere, vollere Töne als synthet. Reinindigo mit Hydrosulfit. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 44—52. 18/1. 1932.) FRIEDMANN.

L. L. Lloyd, *Fehler in stückfarbiger Ware*. Fehler in stückfarbiger Ware können vom Beuchen, Färben u. Appretieren herrühren, aber auch in der Rohware als versteckte Fehler vorgebildet gewesen sein. Verschiedene Wollqualitäten, Sterblings- u. Gerberwolle verursachen unegales Färben, ebenso gibt schlechtes Ölen der Wolle zu Fehlern Anlaß. „Kettstreifiges“ Aussehen erhält die Ware, wenn das Kettgarn von

ungleicher Feuchtigkeit war oder beim Weben ungleichmäßigen Spannungen unterlag; dasselbe gilt für das Schußgarn, das so Querbarren verursacht. Mitverwebtes buntes Garn kann in der Beuche ausbluten, häufig sind Ölflecke vom Webstuhl. Beim Färben egalisieren saure Farbstoffe besser als Beizenfarbstoffe, sind aber oft nicht hinreichend an Echtheit. Das Färben auf vorchromierter Wolle u. nach dem Metachromverf. wird besprochen. Schäden durch Krabben u. Dekatur entstehen, wenn die angewandten Farbstoffe nicht genügend echt gegen diese Prozesse waren. (Wool Record textile World 41. 249—51. 305—06. 11/2. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Ombrefärben auf wollenen und Kammgarnwaren.* (Wool Record textile World 41. 361. 415—16. 25/2. 1932.) FRIEDEMANN.

Leo Kollmann, *Untersuchungen über die Erhöhung des Anfärbevermögens von Schafwolle durch Wasserstoffsuperoxyd.* Durch Behandeln mit H₂O₂ läßt sich das Anfärbevermögen der Wolle bedeutend erhöhen, etwa in demselben Maße, wie beim Chloren unter üblichen Bedingungen. Die mit H₂O₂ behandelte Wolle neigt nicht so zum Nachgilben im Dampf wie gechlorte, außerdem wird dabei gleichzeitig gebleicht, was beim Chloren nicht der Fall ist. Beim Wolldruck dürfte eine kräftige H₂O₂-Behandlung ohne Chloren das Anfärbevermögen genügend erhöhen, besonders wenn man im direkten Druck für dunkle Töne den Farben entsprechende Mengen NaOCl₂ zusetzt. (Melliands Textilber. 13. 141—43. März 1932. Wien.) SÜVERN.

Hans Freytag, *Eine neue technische Anwendung der Anilinschwärzgruppe.* Die Oxydation der Anilinsalze mit oder ohne O₂-Überträger wird im Strahlenbereich der Hanauer Quarzlampe wesentlich gegenüber der sonst gebräuchlichen beschleunigt. In bestimmten Fällen wirken nicht nur die unsichtbaren Strahlen des Spektrums, sondern auch die sichtbaren. Es können so Gewebe photograph. gemustert werden. Auch die Herst. der Farbstoffe in Substanz ist möglich. (Melliands Textilber. 13. 144. März 1932. Brünn.) SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* Das Gesamtgebiet der Acetatseidenveredlung wird umfassend in den „Anleitungen zum Behandeln von Aceta u. Acetastoffen“ behandelt. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 76. 10/2. 1932.) SÜVERN.

P. Kraiss, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.* Karten der CHEM. FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, zeigen Tetra- u. Sandothrenfarbstoffe auf Kammzug, Modenuancen auf Wollfilz u. auf Wolle-Viscose-Trikot sowie Säurefarbstoffe im Druck auf Wolle. — Neue lichtechte Chromierungsfarbstoffe für Wolle sind *Eriochromat 3 B* u. *Eriochromblau 2 GK* der J. R. GEIGY A.-G., Basel. Für Wollschfärberei brachte die Firma *Eriochromblau 2 GL* u. *Eriochromblau 5 RL*. *Lichtrot BS u. 3 BS* der Firma sind neue lichtechte Seidenfarbstoffe von auch sonst guten Echtheitseigg., die feurige Rottöne geben. Karten der Firma zeigen moderne lichtechte Nuancen auf Baumwollstück, weiß ätzbar mit Hydrosulfid, dann Diphenylechtfarbstoffe auf Mischgeweben aus Viscose u. Baumwolle, walk- u. überfärbte Eclipsfarbstoffe, auch mit K₂Cr₂O₇ nachbehandelt, ferner Halbwoolfarben u. moderne Farbtöne auf Wollstück, hergestellt mit Erio- u. Novazolfarben, *Eriochromcyanin JR*, *Erioflavin 4 G konz.*, *Eriochromfloxin BL*, *Novazolsäureblau SL* u. *Eriomarineblau GGR*. — Neue Küpenfarbstoffe der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT sind *Indanthrenorange 7 RK i. Tg.*, *-brillantorange GR dopp. Tg.*, *-brillantrosa 3 B* u. *-brillantblau RCL i. Plv. fein*. Universalfarbstoffe besonders für die Kleiderfärberei sind *Plurafilbraun B*, *-marineblau B* u. *-schwarz B*. In stark schwefelsaurem Bade echt färbende Wollfarbstoffe der Firma sind *Palatinechtgrün BGN*, *-echt-marineblau RRN* u. *-echtviolett 5 RN*. Eine Broschüre behandelt das Färben der Acetatkunstseide. (Monatsschr. Textil-Ind. 47. 16—17. Jan. 1932. Dresden.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten.* Die Strumpffarbenkarten für Wolle 1932 u. für Wolle mit Kunstseide 1932 mit je 18 Farben sind erschienen. — Ein neuer Chromierungsfarbstoff der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. ist *Chromorange LR*, vor den bisherigen Chromorangemarken hat es den Vorteil besserer Lichtechtheit. Neue Rapidogenfarbstoffe der Firma sind *Rapidogenolivebraun IG*, *-braun IB* u. *IRR* u. *-rot IR*. Sie zeichnen sich durchweg durch hohe Gesamtechtheiten aus u. kommen in dunklen Tönen gedruckt für Artikel in Betracht, die mit dem I.-Etikett ausgezeichnet werden sollen. — *Sandozol KB* der CHEMISCHEN FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, ist beständig gegen hartes W., organ. u. anorgan. Säuren, Salze u. hat gutes Netz-, Egalisier- u. Durchdringungsvermögen. *Sandozol N* ist ein gutes Netzöl für neutrale u. saure Farbbäder, es gibt Baumwolle u. Kunstseide weichen Griff u. kann zum Färben von Baumwolle, Wolle, Kunst- u. Naturseide u.

allen anderen Fasern verwendet werden. (Melliands Textilber. 13. 159—60. März 1932.) SÜVERN.

C. D. Mell, *Kurze historische Skizze über Färbeginster*. Histor. Abriß über Färbeginster (*Ginista tinctoria*). (Textile Colorist 54. 26—28. Jan. 1932.) FRIEDEMANN.

C. D. Mell, *Geschichte und wirtschaftliche Verwendung des Safran*. *Carthamus tinctorius*, der Saflor oder Safran u. die aus ihm gewonnenen Farbstoffe: das Safrangelb u. die rote Carthaminsäure. (Textile Colorist 54. 97—99. Febr. 1932.) FRIEDEMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Behandeln von Textilstoffen mit wässerigen Behandlungsbädern*, dad. gek., daß man den sauren, neutralen oder alkal. Bädern wasserlösliche saure Phosphorsäureester aliphat. Alkohole mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen (Octyl-, Decyl-, Dodecyl- oder Cetylalkohol) oder ihre wasserlöslichen Salze zusetzt. Die Ester oder ihre Salze können verwendet werden zum Waschen von Wolle, als *Egalisierungsmittel* insbesondere beim Färben von Viscose, als *Weichmachungs-* u. *Mattierungsmittel* für Viscoseseide, sowie als *Emulgierungsmittel* für Fette u. Öle. Es können verwendet werden der saure *Phosphorsäurecetyl-ester* u. sein *Triäthanolaminsalz* oder Na-Salz, ferner das Na-Salz des sauren Phosphorsäureesters von ungesätt. Alkoholen, die bei der Oxydation von *Paraffinwachsen* mittels Luft erhalten werden. (E. P. 354 300 vom 6/2. 1930, ausg. 3/9. 1931.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Keller**, Fechenheim), *Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten schwefelhaltiger Derivate höherer Fettsäuren*, dad. gek., daß man die gemäß dem Verf. des Patents 539 449 durch Einwirkung von schwefelnden Mitteln auf Polyhalogenfettsäuren u. ihre Substitutionsprodd. herstellbaren Derivv. mit Oxydationsmitteln behandelt. Evtl. führt man die Oxydation nur bis zur Bldg. von säureunl., aber alkalilöslichen Prodd. von disulfidartigem Charakter durch. Die Oxydation wird mit oder ohne Isolierung von Zwischenprodd. bis zur teilweisen oder völligen Überführung der S-haltigen Gruppen in Sulfonsäuregruppen durchgeführt. Dazu mehrere Zahlenbeispiele. (D. R. P. 545 693 Kl. 12 o vom 21/6. 1930, ausg. 7/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Pott & Co., Dresden (Erfinder: **Friedrich Pospiech**, Dresden), *Verfahren zur Herstellung der Sulfonsäuren von Kondensationsprodukten aus mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Olefinen*, dad. gek., daß die Sulfonsäuren aromat. KW-stoffe mit aliphat., ringförmigen oder arylsubstituierten Olefinen bei Ggw. von Kondensationsmitteln bei Temp. unter 100° in Rk. gebracht werden. Evtl. werden in mehrkernige aromat. KW-stoffe gleichzeitig Sulfonsäuregruppen u. Alkylgruppen eingeführt. Z. B. werden Naphthalinsulfonsäuren einerseits u. aliphat. Olefine mit drei oder mehr C-Atomen andererseits in Rk. gebracht, — oder es werden Naphthalinsulfonsäuren einerseits u. ringförmige Olefine vom Charakter des Tetrahydrobenzols andererseits in Rk. gebracht, — oder es werden Naphthalinpolysulfonsäuren mit Olefinen von drei oder mehr C-Atomen in Rk. gebracht. — 100 kg Naphthalin werden mit 150 kg konz. H₂SO₄ bis zur Klarlöslichkeit des Gemisches auf Temp. über 100° erhitzt u. nach dem Kühlen auf 85° mit einem unter Vermeidung von Selbsterwärmung hergestellten Gemisch aus 135 kg Tetrahydrobenzol u. 135 kg konz. H₂SO₄ in einzelnen Portionen versetzt. Die Temp. darf hierbei nicht 90° überschreiten. Beim Stehen scheiden sich 330 kg eines zählf. Kondensationsprod. als obere Schicht ab, die in üblicher Weise durch Kalken u. Soden weiterverarbeitet wird. Dazu noch zahlreiche weitere Beispiele. (D. R. P. 544 889 Kl. 12 o vom 12/12. 1926, ausg. 1/3. 1932.) M. F. MÜ.

Ernst Berndt G. m. b. H., Leutersdorf, Oberlausitz, *Verfahren zur Erzielung reliefartiger Muster auf Plüsch, Biber und ähnlichen Rohwaren aus vegetabilischen Fasern durch Sengen*, dad. gek., daß die Stoffbahnen vor dem Sengen mit hitzebeständigen Reservagen bedruckt werden. Als Reservierungsmittel können verwendet werden anorgan. Salze mit Krystallwassergeh., Kolloide, Seifen, Appreturen, Wasserglas u. dgl. (D. R. P. 543 020 Kl. 8b vom 7/11. 1928, ausg. 30/1. 1932.) SCHMEDES.

Chemische Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul, Dresden (Erfinder: **Robert Haller**, Richen b. Basel, und **Josef Hackl**, Hohenstein-Ernstthal, Sa.), *Verfahren zur Herstellung von Küpen von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die Red. des Farbstoffes mit einer Verb. vornimmt, die durch inniges Vermischen von *Zinknatriumhydrosulfid* mit etwa molekularen Mengen *Traubenzucker* u. überschüssigem *Zinkoxyd* hergestellt ist. Beispiel: Man leitet 250 Teile schwefeliger Säure in einem Brei aus 150 Teilen Zinkstaub u. 500 Teilen W., filtriert u. versetzt die Lsg. mit 120 Teilen

Steinsalz. Das ausgeschiedene Zinknatriumsalz wird abgetrennt u. mit 180 Teilen Traubenzucker u. 60 Teilen Zinkoxyd gut verrührt u. ergibt ungefähr 700 Teile *Hydrolytglucosepräparat*. Die mit diesem Präparat hergestellten Küpen sind sehr beständig. (D. R. P. 529617 Kl. 8m vom 27/3. 1929, ausg. 14/11. 1931.) SCHMEDES.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen und Drucken mit Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man als Oxydationsmittel zur Entw. der Färbung in den Druckpasten oder Entwicklungsbüdern *Ammoniumbichromat* verwendet. Beispiel: Baumwolle wird mit einer Lsg., die aus 80 Teilen Estersalz von Leukoindigo, 50 Teilen Glycerinessigester, 740 Teilen W., 100 Teilen Stärke-Tragantverdickung, 20 Teilen Ammoniumbichromat u. 10 Teilen Ammoniaklsg. (25%₀ig.) besteht, geklotzt, ausgewungen, getrocknet u. 8 Minuten im Mather-Platt gedämpft, dann gewaschen, geseift u. gewaschen. Man erhält lebhaft, voll entwickelte Färbungen. (D. R. P. 541073 Kl. 8m vom 6/5. 1930, ausg. 7/1. 1932.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska** und **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M.), *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf Acetatseide*, dad. gek., daß man die Tetrazoverbb. von *p,p'*-Diaminen der Diarylreihe oder von arom. Azokörpern, die keine l. machenden Gruppen, wie Sulfonsäure-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen, enthalten, mit den Aryliden der *p*-Kresotinsäure (*1-Oxy-1-methylbenzol-2-carbonsäure*) nach der bekannten Entw.-Methode auf der Acetatseidenfaser vereinigt. Man erhält gelbe bis braune Färbungen von sehr guter Überfärbbarkeit. Folgende Kombinationen sind angegeben: *Dianisidin* → *p*-Kresoyl-1-amino-2-methylbenzol (gelbbraun); *Dianisidin* → *p*-Kresoyl-1-amino-2-methylbenzol (gelbbraun); *Dianisidin* → *p*-Kresoyl-1-amino-4-methoxy-2-methylbenzol (gelbstichig orangebraun); *m*-Dichlorbenzidin → *Bis*-(*p*-kresoyl)-1,4-diamino-2,5-dimethoxybenzol (gelb). (D. R. P. 545846 Kl. 8m vom 2/9. 1930, ausg. 5/3. 1932.) SCHMEDES.

Henry Dreyfus, London, *Verfahren zum Beizen und Färben von Stoffen, die Cellulosederivate enthalten*, dad. gek., daß man die Stoffe vor dem Beizen mit *Quellungsmitteln*, z. B. mit wss. Lsgg. von *Alkalithiocyanaten* behandelt, dann beizt u. mit einem Beizenfarbstoff ausfärbt. (Can. P. 287598 vom 26/10. 1927, ausg. 5/3. 1929.) SCHMED.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

W. P. Ssinitzki, *Die Vorzüge des deutschen Verfahrens des Harzlassens im Vergleich zum amerikanischen im Sinne eines erhöhten Ertrages im Laufe einer Saison*. Das deutsche Verf. gestattet, abgesehen davon, daß es den Monaten nach größere Harzausbeuten liefert als das amerikan., das Anzapfen vorteilhafter bis in den Herbst hinein fortzusetzen. (Arbb. Gory-Goretzkischen Gelehrten Ges. [ukrain.: Pratzy Gory-Goretzkaga Nawukowaga Tawarystwa] 7. 123—27. 1930.) SCHÖNFELD.

—, *Untersuchung von Metallseifen*. Ein Kalkharz-Leinöl-Holzölfirnis wurde mit Pb-, Mn- u. Co-Resinatzusätzen versehen u. wie folgt geprüft: Widerstand gegen W., k. u. h., Trockenzeit, Hautbildg. im Gefäß, Viscosität, Dauerhaftigkeit bei Außenprüfung u. bei beschleunigter Bewitterung, Dichtigkeit der strichfertigen Farbe, Farbton, Verh. zum Verdünnern, Kauried. Tabellen. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 25. 11—13. Dez. 1931.) KÖNIG.

C. T. Chapman und **J. W. Brock**, *Vergleich von Laboratoriums- und Betriebsansätzen*. Beim Übertragen von laboratoriumsmäßigen Lackkochvers. in die Praxis sind folgende Momente zu beachten: 1. Laboratoriumsansätze erreichen rascher die Maximaltemp. u. kühlen rascher aus als Betriebsansätze. 2. Beim Laboratoriumsansatz ist das Verhältnis von Heizfläche bzw. freier Oberfläche zu Volumen bedeutend größer als beim Betriebsansatz, weshalb bei letzterem die Massenwrkg. eine große Rolle spielt. 3. In Betriebsansätzen kann man auch weniger leicht l. Trockenstoffe als im Laborversuch verwenden u. dennoch den gleichen Metallgl. erreichen. 4. Im großen Betriebsansatz lassen sich durchweg hellere Lacke erzielen als im kleinen Laborversuch. 5. Beim Laborvers. muß man im Abwiegen der einzelnen Materialien sehr genau verfahren. 6. Verdunstungsverluste sind im Betriebsansatz durchweg geringer als im Laborvers. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 51E. 11—12. Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 25. 8—10. 1931.) SCHEIFELE.

Hermann Stadlinger, *Unbrennbare Lackierungen*. Cellon-U-Lack EICHENGRÜNS. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29. 89—91. Febr. 1932.) WILBORN.

Karl Buser, *Über die Auswahl der Lösungs- und Verdünnungsmittel in Nitrolacken.* (Farben-Chemiker 2. 561—62. Dez. 1931.) WILBORN.

Walpamur Co. Ltd., London, übert. von: **Josef Sommer**, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen und Verestern von Kopal, Harz und dergleichen.* Das Harz wird unter Einw. von CO₂-Gas in einem mit Rührer versehenen Kessel bei etwa 300° geschmolzen, mit Leinöl versetzt, um den Kopal vollständig in Lsg. zu bringen u. dann eine bestimmte Menge Glycerin, das aus einem Vorratsbehälter unter CO₂-Druck zugeleitet wird, bei gemäßiger Temp. zugegeben. Die Dämpfe werden abgesaugt u. kondensieren sich in einem Kühler, wo sie sich vermöge ihres verschiedenen spezif. Gewichts trennen; das schwerere Glycerin läuft in den Schmelzkessel zurück. Die Apparatur wird an Hand von Zeichnungen erläutert. (Aust. P. 23 135/1929 vom 21/10. 1929, ausg. 13/5. 1930.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Egon Meyer**, Mannheim), *Ersatzmittel für mehrwertige Alkohole bei der Herstellung von elastischen Schichten aus plastischem Material*, bestehend aus den wasserlöslichen, höherwertigen gemischten Ätheralkoholen, in denen mindestens 2 Hydroxylgruppen eines mehrwertigen Alkohols durch Oxyalkylgruppen substituiert sind. — Z. B. setzt man einer Lsg. von 100 Teilen *Gelatine* in 700 Teilen W. 10—15 Teile eines durch Einw. von *Äthylenoxyd* auf *Sorbit* unter Druck bei erhöhter Temp. erhältlichen Ätheralkohols (Gemisch von *Sorbitpenta-* u. *hexaoxyäthyläther*) zu. Den gleichen Ätheralkohol kann man als Elastifizierungsmittel für Pergamentpapier verwenden. (D. R. P. 538 687 Kl. 39b vom 27/3. 1927, ausg. 16/11. 1931.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Egon Meyer**, Mannheim), *Zusatzmittel für kompakte Kunststoffe*, bestehend aus den wasserlöslichen höherwertigen gemischten Ätheralkoholen, in denen mindestens zwei Hydroxylgruppen eines mehrwertigen Alkohols durch Oxyalkylgruppen substituiert sind. — Z. B. setzt man einem Phenolaldehydharz im A-Zustand 10% eines aus *Glycerin* durch Behandeln mit *Äthylenoxyd* hergestellten Ätheralkohols, der aus *Tri-* u. etwas *Dioxyäthylglycerinäther* besteht, zu, härtet das Gemisch u. erhält eine helle, lichtbeständige Kunstmasse. (D. R. P. 540 723 Kl. 39b vom 4/12. 1928, ausg. 24/12. 1931. Zus. zu D. R. P. 538 687; vgl. vorst. Ref.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Pungs** und **Walther Stade**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Darstellung von Produkten, die sowohl Harz- als auch Wachseigenschaften besitzen.* (D. R. P. 540 361 Kl. 39b vom 10/1. 1928, ausg. 14/12. 1931. — C. 1930. II. 1146 [E. P. 327 713].) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Pungs** und **Walther Stade**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Darstellung von Produkten, die sowohl Harz-, als auch Wachseigenschaften besitzen*, gemäß D. R. P. 540 361, 1. dad. gek., daß man die aus rohem oder vorbehandeltem *Montanwachs* u. hydroxylhaltigen, organ., harz- oder glasartigen Kondensationsprodd. erhaltenen Veresterungsprodd. so lange erhitzt, bis prakt. unl. u. unschmelzbare Prodd. entstanden sind, u. gegebenenfalls gleichzeitig oder nachträglich noch mit *Trioxymethylen* oder anderen CH₂O abspaltenden Mitteln behandelt. — 2. dad. gek., daß man die Bldg. der hydroxylhaltigen organ. Kondensationsprodd. u. die Veresterung mit dem rohen oder vorbehandelten *Montanwachs* in einem Arbeitsgang ausführt. — Z. B. erhitzt man die *Wachs-Harzester* im CO₂-Strom auf 250°, gegebenenfalls unter Zusatz von *Trioxymethylen*. Ferner trägt man z. B. in 70 Teile bei 80—90° geschmolzenes gebleichtes *Montanwachs* 30 Teile Phenol u. 10 Teile Hexamethylentetramin ein, erhitzt 3 Stdn. auf 150° u. weiter auf 180° bis zur Unlöslich- u. Unschmelzbarkeit. Zweckmäßig arbeitet man von Anfang an im CO₂-Strom. (D. R. P. 543 612 Kl. 39b vom 24/6. 1928, ausg. 8/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 540 361; vgl. vorst. Ref.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kunstharz.* Man erhitzt eine nicht bas., keine Sulfogruppen enthaltende, teilweise hydrierte arom. Verb. (Dihydronaphthalin) mit mehr als der 4-fachen Menge eines Aralkylhalogenids einer anderen Verb. mit wenigstens noch einem weiteren organ. Radikal oder mit einem nur in einem Kern hydrierten Naphthalin, das in dem anderen Kern eine halogenierte Alkylgruppe enthält, auf 100—300°, zweckmäßig in Ggw. eines Halogenwasserstoff abspaltenden Kondensationsmittels (ZnCl₂, AlCl₃, FeCl₃, MnCl₂, Fe₂(SO₄)₃, Zn-Resinat). Die auf diese Weise gewonnenen Harze werden, wenn sie Säuregruppen enthalten, nachträglich verestert. — 44 Teile Dihydronaphthalin werden am Rück-

flußkühler mit 310 Teilen Dimethylbenzylchlorid u. 0,1 Teil Zn auf 120° erhitzt. Das Rk.-Prod. ist in Lein- u. Terpentinöl u. gewissen Petroleumfraktionen 1., Kp. 88°. Verwendung für Lacke. (E. P. 361 951 vom 20/8. 1930, ausg. 24/12. 1931.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kunstharz*. Man erhitzt Harze, die ungesätt. Bindungen enthalten, mit ungesätt. mehrbas. Säuren oder deren Anhydriden, Estern, Säurederiv., gegebenenfalls in Ggw. inerter organ. Lösungsm. (Chlorbenzol, Solventnaphtha, Alkylbenzol) auf über 110°. Als Harze verwendet man die verschiedenen Kolophoniumarten, Esterharze, Salze oder Deriv. der Harzsäuren, Kunstharze in Verb. mit Kolophonium, Kondensationsprod. von einbas. Säuren, bzw. dieselben enthaltende Öle (Linol-, Ricinolsäure) mit Phenolen, Phthalsäure u. Formaldehyd, während als Säuren Malein-, Aconit- u. Citronensäure in Betracht kommen. Die erhaltenen Kondensationsprod. bedürfen noch einer Neutralisation ihrer freien Carboxylgruppen, sei es durch Bldg. von Salzen mittels Kalk, Alkyl- oder Alkylolaminen oder aromat. Basen, sei es durch Veresterung mit ein- oder mehrbas. aliph. Alkoholen, Phenolen oder Oxysäuren. Die neuen Kunstharze sind teils 1., teils unl. in A., Bzl., Leinöl, Terpentinöl u. dgl. u. eignen sich für die Herst. von Lacken, Ölanstrichen u. Formstücken. — Man verarbeitet z. B. 35 Teile Maleinsäureanhydrid mit 100 Teilen geschmolzenem amerikan. Baumharz 1½ Stde. bei 150° u. neutralisiert mit 6% vom Harzgewicht an Kalk bei 180°. (E. P. 355 281 vom 12/5. 1930, ausg. 17/9. 1931.) ENGEROFF.

Pfenning-Schumacher-Werke G. m. b. H., Wuppertal-Barmen, *Herstellung von Kunstmassen aus Harnstoff*. Die Rk. zwischen Harnstoff, CH₂O u. (NH₄)₂S gemäß E. P. 313455 wird in der Weise ausgeführt, daß auf 1 Mol. Harnstoff mehr als 2 Moll. CH₂O angewandt werden. Zweckmäßig nimmt man auf 1 Teil Harnstoff 4 Teile 40%ig. CH₂O u. 2 Teile (NH₄)₂S-Lsg. u. führt die Rk. in der Wärme durch. Ein so erhältlicher Sirup vermag in der Hitze noch 7% 40%ig. CH₂O zu binden. Zur Klärung der M. setzt man noch 5—20% Essigsäureanhydrid zu. Als Härtungsmittel ist NH₄CNS geeignet. Die Härtung erfolgt durch Erhitzen mit oder ohne Anwendung von Druck, gegebenenfalls nach vorherigem Zusatz von Füllstoffen u. Plastifizierungsmitteln. (E. P. 366 009 vom 18/10. 1930, Auszug veröff. 25/2. 1932. D. Prior. 18/10. 1929. Zus. zu E. P. 313 455; C. 1930. I. 752.) NOUVEL.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Herstellung von künstlichen harzartigen Produkten*. Gemischte Ester der sog. Alkydharze, die für an der Luft trocknende Anstriche, Isolierlacke u. dgl. Verwendung finden, erhält man durch Einw. von ein- oder mehrbas. Säuren bzw. deren Gemischen, insbesondere Phthalsäureanhydrid auf trocknende oder halbtrocknende Öle (Leinöl, Holzöl, Baumwollsaamenöl) u. ein- oder mehrwertige Alkohole (Glycerin, Glykol). — Man erhitzt z. B. 40 Teil Leinöl auf 280—300°, gibt 20 Teile Glycerin zu, erwärmt weiter auf 150—160° bis zur Klärung der Mischung u. fügt 49 Teile Phthalsäureanhydrid bei 200—235° zu. (F. P. 39 011 vom 21/6. 1930, ausg. 26/8. 1931. A. Prior. 21/6. 1929. Zus. zu F. P. 638 275; C. 1928. II. 1498.) ENGEROFF.

Bakelite Corp., V. St. A., *Herstellung eines trocknenden Anstriches aus Öl und Kunstharz*. Man erhitzt 100 Teile eines Phenols, Kresol oder p-Oxydiphenyl mit 100 Teilen HCOH u. 100 Teilen chines. Holzöl auf 210°, bis die Lsg. nach dem Abkühlen klar bleibt, u. gibt Leinöl zu, wobei man auf 200° u. höher erhitzt, bis die gewünschte Viscosität erreicht ist. Dieser Lsg. kann man weitere 800 Teile Leinöl, 14 Teile Bleiglätte u. 2 Teile Cobaltacetat zufügen. Erhitzt man noch weiter, so erhält man viscosc MM., die als Bindemittel für plast. MM., Linoleum, Bremsbeläge u. dgl. Verwendung finden. Als Anstriche eignen sich besonders Mischungen aus 20% Kunstharz, 5—95% Holzöl u. Leinöl. (F. P. 716 510 vom 4/5. 1931, ausg. 22/12. 1931. A. Prior. 9/5. 1930.) ENGEROFF.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Erich Wurm, *Ungelöste Kautschukprobleme*. Zwischen den in der Praxis ausgeführten u. den im Laboratorium festgestellten optimalen Heizungen von gleichen Mischungen bestehen große Widersprüche. In diesem Zusammenhange werden die Fragen aufgeworfen: Ist der Plateaueffekt bei geeigneter Schwefeldosierung allen Beschleunigern eigen? Welches sind für die verschiedenen Beschleuniger die minimalen Schwefelsätze, u. welchen Einfluß haben Schwefelgeh., Heizdauer u. -temp. auf die Revision? Bzgl. der Alterung ist zu fragen, in welcher Weise diese von den verschiedenen

Beschleunigern u. von den Schwefelmengen beeinflusst wird? Ausgedehnte Alterungsverss. unter natürlichen Bedingungen fehlen bisher; die zur Zeit angewandten Methoden genügen nicht. Eine Standardmethode zur Feststellung der Abnutzung fehlt, ebenso eine Aufklärung der Hysterese u. der Ermüdungsercheinung, die für Gummipuffer- u. federungsherst. u. vieles andere von Bedeutung wäre. Die Wrkg. der Kautschukgifte, Kupfer u. Mangan, ist noch nicht geklärt. Wie kann man Kautschuk gegen Giftwrkg. immunisieren? Warum beeinträchtigt Titanweiß die Alterung, insbesondere von Kaltvulkanisaten? Welchen Einfluß auf die Alterung der Kaltvulkanisate haben die Dosierung des Chlorschwefels, die Reaktionstemp. bei der Dunstvulkanisation, Badkonz. u. Tauchdauer beim nassen Verf.? Wie wird die gebildete Säure am besten neutralisiert oder entfernt? Es fehlt an objektiven Prüfmethode von Kaltvulkanisaten. (Kautschuk 8. 38—40. März 1932. Hannover.)

BLANKENFELD.

H. R. Thies, *Verzögerer der Anvulkanisation*. Ein idealer Anvulkanisationsverzögerer setzt die Empfindlichkeit der Mischungen gegen das Anvulkanisieren bei Walz- u. Kalandertemp. herab, beeinflusst in keiner Weise ihre Vulkanisationsgeschwindigkeit bei den entsprechenden Temp., ihre Farbe u. Alterungseigg., muß prakt. geruchlos sein u. auch in kleinen Zusatzmengen eine hohe Aktivität aufweisen. Gewisse Erweicher stellen gute Mittel zur Verzögerung der Anvulkanisation dar. — Vf. untersuchte verschiedene Materialien auf ihren Einfluß auf die Verzögerung der Anvulkanisation in einer Mischung aus 100 Teilen Kautschuk, 10 Teilen ZnO, 10 Teilen Hansagelb, 3 Teilen S u. 1 Teil Mercaptobenzthiazol, zu der er sie in Mengen von 0,25, 0,50, 0,75 u. 1,0 Teilen, auf Kautschuk berechnet, zusetzt; an Erweichern oder Aktivatorn verwendet er 1, 2, 3 u. 4^o/. Zu ihrem wertenden Vergleich stellt er Löslichkeits- u. Quellungsverss. an, indem er die trüben Suspensionen der Mischung in Gasolin mit denen derselben, durch Erhitzen vorbehandelten Mischung, die 2 Stdn. in Gasolin gelegen hatte, vergleicht, u. eine sog. Indexzahl in der Zeit findet, die notwendig ist, um einen bestimmten Quellungsgrad, d. h. Anvulkanisationsgrad, zu erreichen. Untersucht wurden Fichtenteer, Mineralöl u. Harzöl als reine Erweicher bzw. Stearinsäure als Erweicher u. Beschleunigeraktivator auf der einen Seite, u. Benzoesäure, o-Chlorbenzoesäure, Glycerinphthalat, Brenzschleimsäure, Harz u. Zinkresinat als Verzögerer auf der anderen Seite. Wenn Anvulkanisationsschwierigkeiten vorliegen, erweist sich die Anwendung von Erweichern als vorteilhaft; Stearinsäure wirkt sowohl als Verzögerer, wie auch als Aktivator. Die übrigen Materialien stellen gute Mittel zur Verzögerung der Anvulkanisation dar. (Ind. engin. Chem. 23. 1357—62. Dez. 1931.)

C. Himmeler, *Über die Regelung des Temperaturverlaufes in Vulkanisierkesseln*. Durch Beeinflussung eines elektr. gesteuerten Regelventils gemäß einer vorher in einer Kurve festgelegten Heizung wird eine genaue Reproduktion des Heizungsverlaufs erzielt. (Kautschuk 8. 44—46. März 1932. Berlin-Siemensstadt.)

BLANKENFELD.

—, *Synthetischer Kautschuk*. Es wird die Möglichkeit erörtert, vom Petroleum ausgehend synthet. Kautschuk herzustellen. (Revue Pétrolifère 1931. 1733—34. 26/12.)

FROMANDI.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **James W. Schade**, Akron, und **Harlan L. Trumbull**, Ohio, *Gegenstände aus Kautschukdispersionen* durch Tauchen, Streichen, Sprühen, Elektrophorese. Kautschukmilch wird mit einer künstlichen Kautschukdispersion gemischt. Die Dispersionen können vulkanisiert, unvulkanisiert, konz., mit Füllstoffen versetzt oder gereinigt sein. (A. P. 1 834 974 vom 24/8. 1928, ausg. 8/12. 1931.)

PANKOW.

Union Oil Co., übert. von: **Robert A. Dunham**, Californien, *Weichmacher für Kautschuk*, bestehend aus Edelcanuextrakt, der bei 400—500° F übergehenden Fraktion des Extraktes oder allgemeinen Fraktionen, die in fl. SO₂ l. sind u. ziemlich große Mengen ungesätt. u. aromat. KW-stoffe, N- u. S-Substanzen enthalten. Man kann sie zu Kautschukmilch, Rohkautschuk oder dessen Mischung mit Regenerat geben u. die Massen zur Herst. von Tauchwaren verwenden. Man kann sie auch zum Regenerieren von Altkautschuk verwenden. (A. P. 1 847 600 vom 14/3. 1931, ausg. 1/3. 1932.)

PANKOW.

A. E. G., Deutschland, *Verarbeiten von Kautschukabfällen*. Als Bindemittel verwendet man *Aldehydaminkondensationsprodd.*, deren Erweichungspunkt bei absoluter Unschmelzbarkeit innerhalb des Erweichungsintervalles von Hartkautschuk oder über dem Erweichungspunkt von Hartkautschuk liegt. — 80 Teile Hartkautschukmehl werden mit 20 Teilen gel. Anilinharzes mit einem Erweichungspunkt von ca. 100°

versetzt, das Lösungsm. entfernt u. die M. bei ca. 150° verpreßt. Verwendung: z. B. für Grammophonplatten. (F. P. 718 778 vom 17/6. 1931, ausg. 28/1. 1932. D. Prior. 7/7. 1930.) PANKOW.

Georges Ezbelent und Roger Nemirouvsy, Frankreich, Seine, *Fußbodenbelag aus Kautschuk*. Man verwendet eine selbstvulkanisierende Kautschuklsg., die zerleinerte Kautschukstücke enthält. Die M. wird zu Platten geformt oder direkt auf den Boden gegossen. Man kann der M. auch Korkteilchen, auch an Stelle der Kautschukteilchen, zusetzen. (F. P. 717 467 vom 21/5. 1931, ausg. 9/1. 1932.) PANKOW.

XV. Gärungsgewerbe.

H. Claassen, *Der Einfluß der Ernährung der Hefe mit verschiedenartigen stickstoffhaltigen Nährstoffen auf Ernte und Beschaffenheit der Hefe bei dem Lufthefeverfahren*. Laboratoriumsverss. mit einer Zucker- oder Melasselsg. als Grundnährlg. ergaben, daß ein Zusatz von Ammoniakstickstoff eine bedeutend niedrigere Hefeausbeute zur Folge hat als ein Zusatz gleicher Mengen assimilierbaren organ. Stickstoffs (Malzkeime, Sojabohnen, Erdnußkuchen). Bei Zusatz von Ammoniak war die Beschaffenheit der Hefe schlechter als bei Verwendung von organ. Stickstoffnahrung. (Vgl. WOHL u. SCHERDEL, C. 1921. II. 1022.) (Angew. Chem. 45. 80—84. 23/1. 1932.) KOLBACH.

A. Wohl, *Bemerkung zur Arbeit von Dr. H. Claassen*. (Vgl. vorst. Ref.) (Angew. Chem. 45. 86. 23/1. 1932.) KOLBACH.

K. Myrbäck und S. Myrbäck, *Über die Fraktionierung des Eiweißes in Malzextrakten*. Ergänzung einer früheren Mitt. (C. 1931. II. 3169). Zur Methodik vgl. auch C. 1931. I. 2129. (Wechschr. Brauerei 49. 20—23. 16/1. 1932. Stockholm, Univ.) KOLBACH.

K. Myrbäck und S. Myrbäck, *Katalase in schwedischer Brauergerste*. In Ergänzung früherer Mitteilungen (C. 1931. II. 3168. 3169) wird über die Veränderungen der Katalase während des Mälzens berichtet. Beim Weichen nimmt der Katalasegeh. der Gerste beträchtlich ab, bei der Keimung steigt er sehr stark, u. beim Darren verringert er sich wieder ganz erheblich. Zwischen den einzelnen Gerstensorten u. zwischen den einzelnen Körnern derselben Probe wurden große Unterschiede festgestellt. Die Enzymzerstörung beim Weichen ist von prakt. Bedeutung: Die Keimenergie geht mit dem Katalasegeh. parallel, u. so erklärt sich die oft beobachtete schlechte Keimung bei überweicherter Gerste. (Wechschr. Brauerei 49. 25—30. 23/1. 1932. Stockholm, Univ.) KOLBACH.

J. Größ, *Über das Verhältnis des Gehalts der groß- und feinkörnigen Stärke zu dem Eiweißgehalt in der Gerste*. In den aus entspelzten Gersten gewonnenen Stärkeaufschlammungen wurden die großen u. kleinen Stärkekörner 1. durch Sedimentierung getrennt u. ihre Menge bestimmt u. 2. auf mkr. Wege ausgezählt. Beide Methoden führten zu dem Ergebnis, daß eiweißreiche Gersten mehr feinkörnige Stärke enthalten als eiweißarme. Bei einer Gerste mit 9,1% Eiweiß war das Verhältnis zwischen der Zahl der großen u. der kleinen Körner z. B. 1:10 u. bei einer Gerste mit 19,0% Eiweiß 1:35. (Wechschr. Brauerei 49. 17—20. 16/1. 1932.) KOLBACH.

E. M. Hess, Rokita und Mazanec, *Über Brauerversuche mit Malz aus österreichischer und mährischer Gerste*. Aus einem Malz aus österreich. Gerste, das sich in seiner chem. Zus. wesentlich von einem mähr. Malz unterschied, wurde durch ein geeignetes Maischverf. Bier erhalten, das in der Zus. u. im Geschmack mit dem Bier aus mähr. Malz weitgehend übereinstimmte. (Brauer-Hopfen-Ztg. Gambrinus 59. 8—9. Jan. 1932. Wien, Österreich, Versuchsstation f. Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

P. Petit, *Biertypen und Spezialbiere*. (Brasserie et Malterie 21. 322—27. 20/1. 1932.) KOLBACH.

J. Raux, *Die Bierfiltration*. Die Erörterung der mit der Bierfiltration zusammenhängenden Fragen führt zu der Schlußfolgerung, daß gebrannte keram. Massen, mit mäßiger Adsorptionswrkg. u. mit bestimmter Porengröße, Aussicht haben, als Filtermaterial Verwendung zu finden. (Brasserie et Malterie 21. 308—12. 327—33. 20/1. 1932.) KOLBACH.

Fermenta d. d., Zagreb, *Hefe*. Die organ. N-Substanz der Nährlg. wird zu über 10% durch anorgan. N, z. B. NH₄Cl oder (NH₄)₂CO₃, ersetzt. (Vgl. E. P. 328 139; C. 1930. II. 955.) (Jugoslaw. P. 5799 vom 18/1. 1928, ausg. 1/5. 1929.) SCHÖNFELD.

Rudolf Bertel und Otto Schüssler, Wien, *Herstellung von trockner Backhefe* aus bei der Weinbereitung gewonnener Hefe durch Zusatz eines Gemisches aus einem

II. Ca-Lactat u. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oder von Ca-Lactophosphat. (E. P. 365 086 vom 15/9. 1930, ausg. 11/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

Else Kleemann, Elisabeth Kleemann und Helmut Kleemann, Triesdorf, *Mälzereiverfahren*, dad. gek., daß der eingeleitete Keimungsvorgang im luftleeren Raum bei einer sich 30° nähernden Temp. stillgelegt wird. (D. R. P. 545 983 Kl. 6 a vom 31/1. 1930, ausg. 8/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Schmidding, Köln-Mannsfeld, *Verfahren zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Bier*, unter Verwendung einer im Pasteurisierkessel angeordneten Ausgleichsglocke, dad. gek., daß bereits vor dem Pasteurisierungsvorgang beim Auffüllen des Kessels das über dem Spiegel der zu pasteurisierenden Fl. sich ansammelnde Luft- u. Schaumgemisch selbsttätig restlos abgesaugt u. daß während des Pasteurisierungsvorgangs die aus der zu pasteurisierenden Fl. aufsteigende CO_2 von dem CO_2 -Luftgemisch in der Ausgleichsglocke getrennt gehalten u. daß nach Beendigung des Pasteurisierungsvorgangs das innerhalb der Ausgleichsglocke sich befindende CO_2 -Luftgemisch in den unteren Teil des Kessels zurückgeführt wird. Dazu eine Abb. (D. R. P. 546 211 Kl. 6 d vom 20/3. 1930, ausg. 10/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Howard O. Triebold, *Ranzidität*. Übersicht der Theorien u. Methoden zur Best. der Ranzidität. — Weizenöl scheint die Haltbarkeit von Weizenmehl-Biskuits zu erhöhen, also oxydationshemmend zu wirken. (Cereal Chemistry 8. 518—30. Nov. 1931.) SCHÖNFELD.

H. O. Triebold und C. H. Bailey, *Eine chemische Untersuchung der Ranzidität*. I. *Autoxydation von Backfetten und Biskuits*. Vff. messen die Oxydation von Fetten u. Biskuits nach der O_2 -Absorption in gewissen Zeiträumen bei 90°. Für eine Reihe gebräuchlicher Backfette werden Einw.-Zeit u. O_2 -Absorption angegeben. Das gleiche Ziffernverhältnis findet sich annähernd in damit hergestellten Biskuits. Die Haltbarkeit derselben bzgl. Ranzigwerden ist also von den autoxydativen Eigg. der verarbeiteten Backfette abhängig. (Cereal Chemistry 9. 50—64. Jan. 1932. St. Paul, Minnesota, Minnesota Agricultural Experiment Station.) HAEVECKER.

Max Lindemann, *Die Vitaminanreicherung des Brotes mittels getrockneter Bierhefe*. Brot mit 3/6 bestrahlter Nährhefe ist ein guter Vitaminspender, wie Vers. an Tauben u. Ratten hinsichtlich Vitamin B u. D mit CENOVITA-Hefe zeigten. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 72. 226—27. 8/3. 1932. Cenovis-Werke, München.) HAEVECKER.

Norman E. Lamont, „Assucar amorpho“. „Assucar amorpho“, eine Art weißer, amorph-zäher Zuckersirup, findet sich in Brasilien als sehr verbreitetes Genußmittel. (Internat. Sugar-Journ. 33. 329. 1931.) FRIESE.

Eduard Jacobsen, *Süßmoste*. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1932. Nr. 7. 4—5. 17/2. — C. 1932. I. 1962.) GROSZFELD.

G. Koestler, *Zur Chemie gestört sezernierter Milch*. (Unter Mitarbeit von W. Lehmann und E. Wegmüller.) (Vgl. C. 1926. II. 1211.) Bei *Streptokokkenmastitis* war der Rückgang im MgO-Geh. besonders charakterist. — Milch von innerlich erkranktem Tier mit gesundem Euter hatte n. Cl-Geh., Milchzucker gesenkt, N-Substanz stark erhöht (bis 9%). — Weitere Beobachtungen über tiefgreifende Veränderungen des Sekretes ganzer Viehbestände ohne deutlich erkennbare Ursache, sowie tiefgreifend verändertes Sekret u. Wiedereinsetzen von n. Milchsekretion mit Eintritt einer neuen Lactationsperiode, Einzelheiten in Tabellen. — Bei Ziegen mit operativ entfernter *Schilddrüse* wurde u. a. neben Abnahme der Citronensäure starkes Ansteigen von P_2O_5 gefunden (vielleicht von Bedeutung bei Anwendung derartiger Milch als Heilmittel gegen BASEDOWSche Krankheit). (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 45. 795—820. 1931. Liebfeld-Bern, Eidgen. milchw. u. bakteriolog. Anst.) GROSZFELD.

Irène Lipska, *Das d'Herellesche Phänomen in der Milch*. Frischgemolkene u. Handelsmilch enthalten in ähnlicher Menge u. Virulenz Bakteriophagen wie die Ausleerungen von Tier u. Mensch. Die Coliphagen aus diesen passen sich leicht an u. bewirken in Milch vollständige Bakteriophagie gegenüber den empfindlichen Colistämmen. Die Coliphagen der Milch u. die aus den Ausleerungen überleben die baktericide Phase ohne wahrnehmbare Beeinträchtigung. (Lait 12. 88—95. Febr. 1932.) GROSZFELD.

Chas. A. Mitchell, *Brucellaabortusinfektion des Euters*. Diagnose der Euterinfektion u. Auffindung von Tieren mit infiziertem Euter. (Annual Report Internat.

Assoc. Dairy Milk Inspectors 20. 231—41. 1931. Hull, P. Q., Animal Diseases Res. Inst.) GROSZFELD.

E. A. Watson, *Die Ausscheidung von Tuberkelbazillen von seiten des Euters*. Übertragbarkeit der bovinen Tuberkulose besonders auf Kinder u. ihre Verhütung. (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 20. 242—50. 1931.) GROSZFELD.

P. Romijn, *Das Kolloidmilchfilter*. Hinweis auf Großfilter, besonders für Milch, die die Kolloide, sowie Fett durchlassen u. nur Schmutz u. Gerinnsel zurückhalten. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 225—26. 1/3. 1932. Vlaardingen, Holland.) GROSZFELD.

Peter Fessler, *Das Cito-Gel Milchschnellgefrierverfahren*. Hinweis auf das Cito-Gelverf., beruhend auf rascher Gefrierung in so feiner Verteilung, daß keine Entmischung eintritt. (Wärme-Kälte-Technik 34. 1—3. Jan. 1932. München.) GROSZFELD.

P. Ehrenberg, *Die Verwendung von Futterzucker, rohen und getrockneten Zuckerrüben, getrockneten Zuckerschnitzeln und ähnlichen Abfällen der Zuckerindustrie zur Fütterung unserer Nutztiere*. Darlegung des Nähr- u. Futterwertes der genannten Stoffe auf Grund ihrer Zus. (Dtsch. Zuckerind. 56. 478—83. 510—12. 1931. Breslau.) GROSZFELD.

K. Richter, *Die Verwertung von frischen und getrockneten Zuckerrüben, sowie von Nebenerzeugnissen der Zuckergewinnung durch Verfüttern*. Prakt. Fütterungsverss. an Milchkühen, Arbeitspferden u. Mastvieh mit durchweg günstigen Ergebnissen. (Dtsch. Zuckerind. 57. 117—18. 140—44. 1931. Tschechnitz, Pr. Vers.- u. Forschungsanstalt.) GROSZFELD.

Anton Zeilinger, *Zur Ausführung der Katalaseprobe*. Prakt. Angaben für Handhabung der gebräuchlichen Apparaturen (der Vorzug wird der von MAYER u. ROEDER gegeben): H₂O₂-Lsg. ist vor der Milch einzufüllen. Die Proben sind während der Best. nicht zu schütteln. Die Temp. (15—25°) hat wenig Einfluß. Peinliches Sterilisieren der Katalaser ist zwecklos. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 178—80. 1/2. 1932. Wien, Hochschule für Bodenkultur.) GROSZFELD.

A. Dietrich, *Versuche mit der Katalase-Thyromolprobe nach Dr. Roeder*. Zwischen äußeren Eigg. der Milch, Farbrk. bei der Thyromolprobe u. Katalasemenge bestand weitgehende Übereinstimmung mit dem mkr. Befund in 89,9% der Fälle (44 von kranker, 45 von gesunder Milch). Beim patholog. Befund wurden in 68,9% der veränderten Milchproben Mastitis-Streptokokken nachgewiesen. In 11 Fällen wichen Katalase-Thyromolprobe u. mkr. Unters. voneinander ab. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 180—82. 1/2. 1932. Berlin, Bakteriolog. Institut der Landwirtschaftskammer.) GD.

P. A. Kometiani, *Zur Methodik der jodometrischen Bestimmung der Lactose in Milch und Milcherzeugnissen*. Nach unbefriedigenden Ergebnissen mit den Methoden nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 51 [1918]. 780), BRUHNS bzw. BLEYER u. WEISZ (C. 1925. II. 1496) u. HAGEDORN-JENSEN-GOHR (C. 1930. I. 3371) wird folgende Abänderung des Verf. von BLANCHETIÈRE (C. 1924. II. 1749) empfohlen: 10 ccm Milch, gel. in etwa 70 ccm W., geklärt mit CuSO₄ + NaOH nach näherer Vorschrift, werden auf 200 aufgefüllt, 20 ccm Filtrat mit 20 ccm Cu-Lsg. (BERTRAND I) u. 20 ccm Seignettesalzlsg. (BERTRAND II) 6 Min. gekocht, gekühlt u. mit 40 ccm gesätt. Oxalsäurelsg. u. sofort mit 20 oder 25 ccm 0,1-n. Jodlsg. versetzt. Der Überschuß wird nach 2—3 Min. zurücktitriert. — Ablesung des Zuckergeh. aus Cu-Verbrauch nach Tabelle im Original. Gute Übereinstimmung mit dem Verf. von BERTRAND. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 194—200. Febr. 1932. Tiflis, Zootech. Wissenschaftl. Forschungsinst.) GROSZFELD.

J. H. Coste, *Der Nachweis von Wasserzusatz zu Milch und anderen Stoffen*. Im Hinblick auf die Arbeit von DAVIES (C. 1931. II. 2234) teilt Vf. eigene Erfahrungen über die elektr. Leitfähigkeit der Milch mit, die n. erheblichen Schwankungen unterliegt u. nicht mit Trockenmasse, Aschengeh., aber mit dem Cl-Geh. korreliert. Außerdem nimmt die elektr. Leitfähigkeit bei Verd. wegen der elektrolyt. Dissoziation zu; daher für W.-Nachweis weniger geeignet. — Erwiderung von DAVIES. (Journ. scient. Instruments 9. 27—29. Jan. 1932. London, S. E. 1. County Council.) GROSZFELD.

Matro G. m. b. H., Heilbronn, *Aufbereitung der in der Getreidemälzerei anfallenden Wurzelkeime von gekeimtem Getreide zur menschlichen Ernährung und zu diätetischen Zweckeln* nach D. R. P. 510 156, dad. gek., daß man die Wurzelkeime mit einer ausreichenden Menge dünner Alkalilsg. oder Kalkwasser bei gelinder Wärme kurze Zeit vorbehandelt, von der Lsg. durch Abpressen befreit, im starken Luftstrom in üblicher

Weise trocknet u. zu Mehl verarbeitet. (D. R. P. 527 225 Kl. 53 k vom 12/8. 1927, ausg. 3/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 510 156; G. 1930. II. 3662.) SCHÜTZ.

Luigi Bernardini, Rom, *Herstellung von Nahrungsmitteln und Heilmitteln aus Müllereiabfällen*. Man extrahiert die Getreideabfälle mit w. A. in einem sich drehenden Extraktionsapparat bei über 70°, worauf das erhaltene öartige, vitaminhaltige Prod. den üblichen Nahrungsmitteln, wie Brot, Makkaroni, Schokolade u. dgl. zugesetzt wird. (E. P. 366 516 vom 18/10. 1930, ausg. 3/3. 1932. It. Prior. 19/10. 1929.) SCHÜTZ.

Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges., Mainz, *Verfahren zur Auflockerung von Backteig mit Kohlensäure*, dad. gek., daß dem aufzulockernden Backteig feste CO₂ einverleibt wird, die sich langsam in gasförmige CO₂ umwandelt u. dadurch eine Auflockerung herbeiführt. Die feste CO₂ wird mit dem Teig innig durchknetet. Bei der Entw. der gasförmigen CO₂ wird eine Temp.-Erhöhung möglichst vermieden. (D. R. P. 545 773 Kl. 2 c vom 27/6. 1929, ausg. 5/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Brogdex Co., Los Angeles, übert. von: **Oliver W. Rice**, Redlands, V. St. A., *Künstliche Färbung von Früchten*. Man spritzt auf die Oberfläche von teilweise noch grünen Früchten, z. B. Orangen, eine Lsg. von Na₄B₂O₇, breitet darüber eine dünne Schutzschicht von Paraffin u. Carnaubawachs, um während der Atmung der Früchte eine Schrumpfung zu verhüten. Die so behandelten Früchte werden der Einw. eines färbenden Gases, z. B. C₂H₄ unterworfen. (A. P. 1 846 143 vom 14/8. 1929, ausg. 23/2. 1932.) SCHÜTZ.

Eudo Monti, Turin, *Herstellung von Fruchtsäften, -marmeladen und -gelees*. Die in bekannter Weise mit Zucker u. organ. Säuren versetzten Fruchtsäfte oder -pulpn werden einem Reifungsprozeß bei 0—4° mit katalyt. wirkenden Stoffen, bes. Enzymen u. Ca-, K-, Mg-, Cu-, Fe- u. dgl. Salzen, sowie J u. Br, die in Früchten wie Erdbeeren, Stachelbeeren enthalten sind, oder, falls es sich um diese Stoffe nicht enthaltende Früchte, wie Äpfel, Pflaumen u. dgl. handelt, mit Orangen- u. Citronensaft versetzt. Die Säfte u. dgl. werden dann in dünnen Schichten ausgebreitet u. durch einen 40° w. trockenen Luftstrom konzentriert. (E. P. 366 010 vom 20/10. 1930, ausg. 25/2. 1932. F. Prior. 25/10. 1929.) SCHÜTZ.

Margaret Grant, Ohio, V. St. A., *Konservieren von Gelees und eingemachten Früchten*. Boden u. Wandungen des zur Aufbewahrung der Gelees u. dgl. dienenden Gefäßes werden mit einer dünnen Schicht eines niedrig schmelzenden Stoffes von niedrigem spezif. Gewicht, z. B. Paraffin, überzogen, worauf das h. Gelee in das Gefäß bis zur Höhe unterhalb der oberen Kante des Behälters eingegossen wird, so daß die Fettschicht schmilzt u. sich über die Oberfläche des Gelees ausbreitet, auf der sie beim Abkühlen der M. eine abschließende Haut bildet. (A. P. 1 846 052 vom 12/6. 1929, ausg. 23/2. 1932.) SCHÜTZ.

Albert P. Hunt, übert. von: **Robert M. Washburn**, Chicago, *Fruchtsaftpulver zur Herstellung von Fruchtsäften*. Das Mittel besteht aus getrocknetem Fruchtsaft u. 3—10% Na-Alginat. (A. P. 1 844 707 vom 12/5. 1928, ausg. 9/2. 1932.) SCHÜTZ.

N. V. Nederlandsche Gruyère-Blokmelk Fabriek, Zwolle, Holland, *Herstellung von Trockenmilch- und Sahnepräparaten*. Vollmilch wird in großen Vakuumapparaten ohne Umrühren bei 50—65° eingedampft, bis der größte Teil des W. entfernt ist. Dann wird das Prod. weiter in kleinen Vakuumapp. unter Umrühren bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. bis auf einen W.-Geh. von 15 bis 7% eingedampft. (E. P. 366 421 vom 25/7. 1931, ausg. 25/2. 1932. D. Prior. 26/7. 1930.) SCHÜTZ.

Alfred Hoffmann, Deutschland, *Herstellung von Emulsionen, besonders einer Fett und Öl enthaltenden Milchemulsion*. Man spritzt das Fett oder Öl in eine Emulgierkammer, in die Milch hineinfließt, unter einem so hohen Druck, daß durch das Zusammenprallen beider Stoffe eine völlig homogene Emulsion entsteht. (F. P. 715 846 vom 22/4. 1931, ausg. 10/12. 1931. D. Prior. 23/4. 1930.) SCHÜTZ.

Pio Caccia, Chicago, *Herstellung von frischem Käse*. Man nimmt fein zerkleinerten Käse als Grundlage u. setzt bei 80—100° F pasteurisierte, sauer reagierende Molken zu, bis eine Paste entsteht. Dann wird eine mit etwas Lab versetzte u. bei 165° F pasteurisierte u. abgekühlte Milch der Paste zugesetzt, worauf man die M. bis zur Koagulation der Milch stehen läßt. (A. P. 1 847 210 vom 16/4. 1930, ausg. 1/3. 1932.) SCHÜTZ.

Kraft-Phenix Cheese Co. Ltd., Canada, übert. von: **Kraft-Phenix Cheese Co.**, Chicago, **Phenix Cheese Corp.**, und **Alva G. Day**, New York, *Entwässerung von Käse*. Man unterwirft den noch frischen Käse unter Bewegung der Einw. von h. Luft. (Can. P. 289 713 vom 31/3. 1927, ausg. 14/5. 1929.) SCHÜTZ.

[russ.] A. I. Nikolajew, Abfälle der Brennerci u. ihre Verwertung. Mit Beilage: Verwertung der Brennercihefen von R. W. Giwartowski. Moskau-Leningrad: Ogis-Snabtechisdat 1932. (56 S.) Rbl. 1.—.

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

W. Fehre, *Die Wirkungsweise der Oxalsäure bzw. ihrer Alkalisalze in der peroxydischen Bleiche*. Bei Pflanzenstoffen, die eine längere Bleichzeit erfordern u. alkaliempfindlich sind, läßt sich öfters Alkalisieren vermeiden durch Verwendung der neutralen Alkalioxalate im peroxyd. Bleichvorgang. Der Oxalaterfall zu Beginn des Bleichens rückt den Bleichvorgang automat. in eine alkalischere Zone. Die Vorteile der Mitverwendung der Oxalate sind: Verkürzte Bleichdauer u. gute Durchbleiche infolge des Eindringens der Oxalate in das Bleichgut u. ihre Wrkg. als O₂-Überträger, die Peroxydentladung findet nur in u. auf dem Bleichgut statt. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. Nr. 10. Der Textilchemiker u. Colorist 13. 17—22. 6/3. 1932.) SÜVERN.

Walter Garner, *Faktoren, welche für die Wahl der Textilseifen in Frage kommen*. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 409—13. Okt. 1931.) SCHÖNFELD.

A. Lauffs, *Beeinflussung der Eigenschaften von Acetatkunstseide durch gebräuchliche Waschmittel*. Besprechung der Arbeiten von OHL (C. 1932. I. 1596), KRAIS u. MARKERT (C. 1930. II. 2974) u. BRANDENBURGER (C. 1932. I. 1174). (Seide 37. 83—84. März 1932.) SÜVERN.

H. Bauch, *Nasse Reinigung von Teppichen*. Für die Naßwäsche von Bedeutung sind säurebeständige Waschmittel, z. B. *Igepon T* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. Auch das Reinigen großer Teppiche mit durchfeuchteten Sägespänen in geschlossener drehbarer Trommel wird empfohlen. Trocknes Dämpfen hebt das Ansehen der gereinigten Teppiche. (Melliands Textilber. 13. 146—47. März 1932.) SÜ.

—, *Neue Erfahrungen mit Igeponen*. Bei der Festlegung des Begriffes einer härte- u. metallsalzbeständigen Seife wird ausgeführt, daß in hartem W. die CaO-Salze der Igeponen genau so entstehen wie die der Seife. Da sie aber prakt. genau so löslich sind wie die Alkalisalze, so tritt lediglich Dissoziationsgleichgewicht ein u. die gel. CaO-Igeponen sind in der Waschwrkg. den Alkali-Igeponen sogar gleichzusetzen. Gleiches gilt von den anderen Salzen 2- u. mehrwertiger Metalle. Die Verwendung der Igeponen beim Waschen loser Wolle, beim Bleichen, als Schmelzmittel, in der Garn- u. Stückwäsche u. der Walke, beim Bäumen der Baumwolle u. in der Baumwoll- u. Kunstseidenfärberei ist weiter besprochen. (Melliands Textilber. 13. 147—50. März 1932.) SÜ.

Erich Scobel, *Metasal K in der Wollaustrüstung*. *Metasal K* der CHEMISCHEN FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF u. MEYER A.-G. schützt die Wolle gegen schädigende Einflüsse während der Veredlung, gibt bei der Streich- u. Kammgarnaustrüstung schönen Griff ohne künstliche Befuchtung der Ware, schützt die Faser vor zu scharfem Austrocknen u. ist auch in der sauren Walke verwendbar. (Melliands Textilber. 13. 145. März 1932.) SÜVERN.

—, *Knitterfreie Wollgewebe*. Um das Knittern der Stoffe zu verhindern, müssen Wollen mit voluminösem Griff, hoher Elastizität u. genügender Feinheit ausgewählt, mit möglichst wenig Drehung versponnen u. durch geeignete Schlichtmittel verwebbar gemacht werden. Die Schlichtmittel müssen bei der Stückwäsche restlos entfernt werden, nötigenfalls unter Verwendung von Entschlichtungsmitteln. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 37—38. 20/1. 1932.) SÜVERN.

C. O. Seborg und **A. J. Stamm**, *Die Aufnahme von Wasserdampf durch Papierrohstoffe*. I. *Einfluß der Mahlung*. Vff. haben die W.-Aufnahme von gebleichtem u. ungebleichtem, gemahlenem u. ungemahlenem Zellstoff bestimmt. Sie bedienen sich dabei eines App., bei dem Luft durch Salzlgg. verschiedener Konz. durchging, u. sich hierbei mit einer bestimmten Feuchtigkeitsmenge belud; die Luft strich dann an den zu prüfenden Zellstoffmustern vorbei, die an feinen Quarzfaserspiralen hingen. Die Gewichtszunahme der Muster wurde mit dem *Kathetometer* durch die Längung der Quarzspiralen bestimmt. Vff. fanden, daß sich die Beziehung zwischen W.-Aufnahme u. relativer Feuchtigkeit durch eine knickfreie Kurve ausdrücken läßt, woraus hervorgeht, daß die „*Hydratation*“ ein physikal., nicht ein chem. Phänomen ist. Gemahlener u. ungemahlener Stoff verhalten sich gleich, so daß angenommen werden kann, daß die innere Oberfläche unverändert bleibt; auch die elektr. Leitfähigkeit bleibt unverändert. Die *Hydratation* ist wahrscheinlich keine Frage der W.-Aufnahme, sondern der

Faserbindung infolge der Oberflächenvergrößerung. (Ind. engin. Chem. 23. 1271—75. Nov. 1931.) FRIEDEMANN.

Royal H. Rasch, Merle B. Shaw und George W. Bicking, *Hochgereinigte Holzfasern als Rohstoff für Papier*. (Vgl. auch C. 1931. II. 1786, 2806; 1932. I. 1967.) Vff. finden, daß weitgehend gereinigte Holzcellulose, vorsichtig u. unter Vermeidung einer stärkeren Gelatinierung gehöhländert, Dokumentenpapiere ergeben, die den Vorschriften der U.S.A.-Behörden reichlich Genüge tun. Werden solche Papiere mit Harz geleimt, so hat man Überschuß an Alaun zu meiden, da hierunter die Festigkeit stark leidet; achtet man darauf, daß der pH -Wert nicht unter 5 sinkt, so kann man ein sehr haltbares u. dabei gut geleimtes Papier erhalten. Stärke, im Holländer zugegeben, setzt die Festigkeit nicht herab. Oberflächenleimung mit Stärke oder besser mit Leim verbessert die Festigkeit der Papiere; ein präservierender, kleiner Zusatz von Alaun schadet dabei nichts. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 765—82. Nov. 1931.) FRIEDEMANN.

W. Schmid, *Über die Entwässerung von Pappe in der hydraulischen Presse*. (Papierfabrikant 30. 112—14. 6/3. 1932.) FRIEDEMANN.

J. Duchailut, *Neuzeitliche Trockeneinrichtungen für Pappen und Papiere*. (Papeterie 54. 182—90. 25/2. 1932.) FRIEDEMANN.

Bruno Rabinowitsch, *Zur Morphologie der Cellulosefasern. (Anwendung der mikrurgischen Untersuchungsmethode)*. Vff. zeigt mit Hilfe der PÉTERFISCHEN Unters.-Methode (Mikromanipulator), daß eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung besteht zwischen den opt. sichtbaren u. den mit den Nadelspitzen des Mikromanipulators abtastbaren Strukturelementen von Cellulosefasern. Es wurden folgende Strukturelemente untersucht: 1. **Längsstreifung**. Mit Malonsäurediäthylester gequollene Nitroramie zeigt im polarisierten Licht Längs- u. Spiralstreifung, die sich beim Abtasten mit dem Mikromanipulator als Ribstellen erweisen. — 2. **Querstreifung**. Die bei weiterer Quellung mit Cyclohexanon auftretende anisotrope Querfaltung (strumpffartige Zusammenschiebung der Faser) ist durch eine durchsichtige glatte Oberhaut geschützt; erst nach Zerreißen dieser Haut mit der Nadel lassen sich die Querelemente abtasten (Micellarreihen). Ferner wird 3. die **Kontraktion** (etwa 50%) von Nitroramie mit Methanol-Cyclohexanon 3:1 u. die im auffälligen Gegensatz hierzu stehende **Dilatation** (etwa 100%) von **Palmythramie** mit Chlf., schließlich 4. die **Isolierung u. Ausmessung** von Ramiebruchstücken mit der mikrurg. Unters.-Methode verfolgt u. auch durch zahlreiche Mikrophotogramme illustriert, daß die sichtbaren Strukturen realen Trennungsflächen entsprechen. (Kolloid-Ztschr. 57. 203—06. Nov. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie.) ZIENGENL.

Max Lüdtkke, *Über Zwischenprodukte der Cellulosebildung*. Aufschluß der Halme von grünem u. reifem Winterweizen mit 0,2%ig. Chlorwasser u. 1—2%ig. NH_3 , Fraktionierung des Zellstoffs in Alkali u. Best. von Xylangeh. u. Drehwert im Ausgangszellstoff, in den alkal. Extrakten u. in den Rückständen ergibt qualitative u. quantitative Unterschiede zwischen den jungen u. ausgewachsenen Zellwänden. In der 1. Alkalifraktion des Zellstoffs aus jungen Halmen sind Xylose u. Glucose, in der 1. Alkalifraktion des Zellstoffs aus alten Halmen ist nur Xylose nachweisbar. Die 1. Alkalifraktion aus jungem Zellstoff läßt sich in Prodd. mit verschiedenem Xylangeh. weiter aufteilen u. schließlich prakt. reines Glucan gewinnen, wobei die Prodd. mit dem höchsten Glucose- bzw. Xylosegeh. bzgl. Jodfarbe, Löslichkeit u. Drehwert in Kupferaminlös. keineswegs alle der Cellulose bzw. dem Xylan am nächsten stehen. Vff. schließt, daß nicht Xyloglucane, sondern Gemische von Glucanen u. Xylanen vorliegen, die Zwischenprodd. („Interzellulosen“ bzw. „Interxylane“) der Cellulose bzw. des Xylans darstellen. Die Bldg. solcher „Intersaccharane“ vom Standpunkt der Kettentheorie wird diskutiert; außer der Annahme langer Ketten u. deren Parallelagerung zu Micellen kommen wahrscheinlich noch weitere Prinzipien bei dem Aufbau polymerer Naturstoffe in Frage. In der wachsenden Membran finden sich die verschiedensten Entw.-Stufen nebeneinander. Die polymeren Kohlehydrate im Endzustande sind wahrscheinlich keine Gemische, sondern Individuen. (Cellulosechemie 12. 307—10. 6/12. 1931.) KRÜGER.

Geo. H. Mc Gregor, *Hydratation von Zellstoff*. Unters. der Verdrängung des im gemahlenern Zellstoff enthaltenen W. durch A., der Verdampfungsgeschwindigkeit des W. u. des E. von Zuckerlös. bei Ggw. des Zellstoffs ergeben keine echte chem. Hydratbldg. zwischen W. u. Cellulose. (Paper Trade Journ. 93. Nr. 7. 39—42. 1931.) KRÜGER.

Herbert Rauchberg, *Chlorgasbleiche und Chlorkalkbleiche des Sulfizellstoffes. Chlorkalkbleiche*: Die Ausbeute an akt. Cl ist bei der Herst. von Bleichlaugen aus fl. Chlor erheblich größer als bei der Herst. aus Chlorkalk. Der Bleicheffekt der Bleichlauge aus fl. Chlor ist ca. 5% geringer als bei der Chlorkalkbleiche; Trübung der Bleichlauge wirkt mechan. schädlich. Die mittels Permanganat bestimmte Menge organ. Substanz, die bei der Bleiche in Lsg. gegangen ist („Permanganatzahl“), steigt fast proportional mit der zugesetzten Chlormenge. Bleichverlust, Chemikalienverbrauch u. die Summe der Permanganatzahlen eines Zellstoffs sind direkt proportional dem Ligningeh. u. der Bleichfähigkeit. Die Stufenbleiche erspart gegenüber der einfachen Bleiche Cl, indem bei letzterer Cl für die Oxydation gel., bei der Stufenbleiche ausgewaschener Stoffe verbraucht wird; stärkerer Faserangriff bei der einfachen Bleiche; infolge größerer Waschverluste geringere Ausbeute bei der Stufenbleiche. Verschiedene Folgerungen für die günstigste prakt. Durchführung der Bleiche. Ein hochweißer Stoff ist wahrscheinlich nur bei einer sehr h. Bleiche erzielbar. Bei der Chlorvorbleiche erfolgt eine auf den Chlorzusatz berechnete wesentliche Cl-Aufnahme, die durch die Nachbleiche nur wenig vergrößert wird; wahrscheinlich tritt Chlorierung von Inkrustenresten, vielleicht auch Adsorption ein. Durch die Chlorkalkbleiche fällt α -Cellulosegeh., Aschegeh. u. Viscosität; Änderungen der Cu-Zahl nicht einheitlich. Bei zu hoher Bleiche hauptsächlich Erhöhung der Cu-Zahl, bei Überbleiche Verringerung des α -Cellulosegeh., während die Ausbeute in prakt. Fällen nicht verringert wird. — Die *Chlorgasbleiche* erspart gegenüber der Chlorkalkstufenbleiche wirksames Cl (bei den Vers. 18%), weil bei der Chlorierung mit der gleichen Menge akt. Cl mehr organ. Substanz (als Chlorierungsprod.) gel. wird als bei der Chlorkalkbleiche (als Oxydationsprod.) u. ein beträchtlicher Teil des Lignins in ein in W. unl., alkalil. Chlorierungs- u. Oxydationsprod. „Chlorlignin“ übergeht, durch dessen Lösen in NaOH Cl zu seiner Oxydation gespart wird. Für das Lösen des Chlorlignins ist eine gewisse Alkalimenge (2,3 Gew.-% der Chlorkalkbleichfähigkeit) erforderlich; bei Zusatz von weniger Alkali erhöhter Cl-Verbrauch, kein Einfluß eines Alkaliüberschusses auf Cl-Verbrauch u. Zellstoffqualität; d. h. keine Lsg. nicht chlorierter Prodd. Bei einem gewissen W.-Geh. des Zellstoffs u. gleichmäßiger Einw. des Cl₂ kann die Chlorierung bis zu $\frac{2}{3}$ der Bleichfähigkeit in 10–20 Sek. durchgeführt werden. Unabhängig vom W.-Geh. des Zellstoffes bilden ca. 70% des angewandten Cl₂ HCl. Chem. Konstanten der mit Cl₂-Gas gebleichten Zellstoffe günstiger als bei der Chlorkalkbleiche. Optimale Chlorierungshöhe bei 62% der n. Bleichfähigkeit; bei Chlorierung bis zur maximalen Chlorierungshöhe Anstieg des Cl-Verbrauchs wegen hervorragender Inkrustenreinigung, nicht wegen Weiteroxydation schon gel. Stoffe. Keine Hydrolyse des Zellstoffs durch die bei der Hydrolyse gebildete HCl. Der Cl-Verbrauch, auf Ligningeh. u. Bleichverlust gerechnet, kommt bei der Cl₂-Gasbleiche dem Cl-Aufschluß sehr nahe u. ist bei der Chlorkalkbleiche ungünstiger. Die Cl₂-Gasbleiche ist wahrscheinlich in vielen Fällen der Chlorkalkbleiche überlegen. (Papierfabrikant 29. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 490–97. 516–24. 535–41. 1931. Reichenberg.) KRÜGER.

—, *Vistra mit Wolle und Seide*. Ein Mischgespinnst aus Vistrafaser u. reiner Wolle ist *Wollstragarn*, ein Mischgarn aus Vistrafaser u. reiner Seide *Silekstragarn*. Eigg. u. Verwendung der neuen Garne sind geschildert. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 114. 2/3. 1932.) SÜVERN.

—, *Artikel aus Wollstra und Silekstra, deren Färbung und Ausrüstung*. Die für die neuen Mischgarne aus Vistra u. hochwertiger Wolle oder Naturseide innezuhaltenden Arbeitsweisen sind geschildert. (Melliands Textilber. 13. 139–41. März 1932.) SÜ.

Stark, *Reinigung des Betriebswassers für die Herstellung von Nitrocellulose zur Fabrikation von Celluloid und Nitrocelluloselacken*. Das mit Kalk-Soda in den üblichen App. gereinigte W. befriedigte beim Auswaschen der gebleichten Nitrocellulose u. der Kollodiumwolle, die Lichtbeständigkeit des Celluloids war erheblich gesteigert. (Rev. gén. Matière plast. 7. 721–27. Dez. 1931.) MANZ.

E. R. Schwarz, *Grundlegende textile Forschung und das Mikroskop*. Mikroskopie im einfachen u. polarisierten Lichte, Faserquerschnitte u. Mikrophotographie. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 59–63. 18/1. 1932.) FRIEDEMANN.

Ch. Quillard, *Vergleichende Laboratoriumsversuche an elastischen Fäden und Ballonstoffen*. Die Zerreißfestigkeit u. insbesondere die Dehnung von Gummifäden werden von der Länge des Mustern, der Versuchsdauer u. der Luftfeuchtigkeit bestimmt. Die Dehnung wird größer, wenn der Faden bereits vor der Prüfung beansprucht gewesen ist. Vf. beschreibt einen App., der es gestattet, die Dehnung der Fäden bei erhöhter Temp.

in verschiedenen Medien zu studieren. Zur Beurteilung von Ballonstoffen empfiehlt Vf., die Stoffe 8 Stdn. lang abwechselnd mit ultraviolettem Licht unter Ausschaltung von Ozon zu bestrahlen, mit W. anzuweichen u. mit einem Ventilator zu trocknen; darauf im Schrank auf 80° zu erhitzen u. auf Durchlässigkeit gegen Wasserstoff zu prüfen. (Recherches et Inventions 13. 82—85. März 1932. Lab. de Chimie de l'Office National des Recherches et Inventions.)

BLANKENFELD.

August Noll und Fritz Hölder, Zur Kenntnis der *papiertechnischen Wertbemessung von Kartoffelmehl*. Vf. haben ein Verf. ausgearbeitet, um aus der Viscosität eines k. bereiteten Stärkesols auf die Klebkraft u. damit auf den papiertechn. Wert der Stärke schließen zu können. Ferner wird der Alkaliverbrauch des wss. Stärkesols mit 0,1 NaOH bestimmt u. als „Alkalizahl“ zur Charakteristik herangezogen. Freies Chlor soll die Stärke nicht enthalten. Der Aschengeh. soll höchstens 0,6%, der W.-Geh. 20%, die Viscosität mindestens 25—30 sein. (Papierfabrikant 30. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 85—88. 21/2. 1932.)

FRIEDEMANN.

Frederik Barker, Ernest Barker, Heywood, Lancaster, und Percy Vincent Barker, Styal, Chester, England, *Verfahren zum Breitleichen von auf Wagen in freien Falten aufgehängtem Gewebe*, dad. gek., daß das Gewebe auf dem gleichen Wagen u. auf den gleichen Tragstangen nacheinander sowohl in Bäuchkesseln, als auch in besonderen Chlorivorr. (zum Waschen, Chlorieren, Waschen, Säuern u. Waschen) behandelt wird, in denen kongruente Berieselungsvorr. angeordnet sind. Die Vorr. zur Durchführung des Verf. ist durch eine Reihe von Zeichnungen erläutert. (D. R. P. 534 463 Kl. 8a vom 17/4. 1930, ausg. 29/9. 1931. E. Prior. 3/7. 1929.)

SCHMEDES.

Henry Dreyfus, London, *Verfahren zum Beschweren von Filmen, Stoffen oder Geweben, die aus Celluloseestern bestehen oder diese enthalten*, dad. gek., daß man die Aufnahmefähigkeit der Stoffe für die Beschwerungssalze erhöht durch eine Behandlung mit *Quellungsmitteln*. Es können verwendet werden *Alkali- oder Ammoniumisocyanate, -isothiocyante u. -cyanate*, ferner *Harnstoff, Thioharnstoff, Urethan, Thiourethan, Guanidin* oder ihre Alkyl- oder Arylsubstitutionsprodd., allein oder mehrere zusammen. Die Quellungsmittel können vor oder während oder vor u. während der Beschwerungsbehandlung angewendet werden. (Can. P. 285 802 vom 26/10. 1927, ausg. 25/12. 1928.)

SCHMEDES.

Heinrich Quittner, Wien, *Herstellung von undurchlässigen, aus zwei oder mehreren Schichten bestehenden Textilgeweben*. Man verwendet als Zwischenschicht ein gegen W., Säuren, Alkali usw. undurchlässiges Gewebe; sie wird hergestellt durch Überziehen des Gewebes mit einer natürlichen oder synthet. Harze enthaltenden Kautschukdispersion. (Jugoslaw. P. 6260 vom 23/4. 1928, ausg. 1/8. 1929. Oc. Prior. 23/4. 1927.)

SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a.M., *Imprägniermassen*, insbesondere für Jute- u. Papiersäcke, Flachs oder Baumwolle, werden dadurch erhalten, daß man Asphaltstoffe (Steinkohlen-, Braunkohlenteer, Pech oder pechähnliche Rückstände des Petroleums, Naphthols, Stearins u. dgl.) mit Fetten oder Ölen (Raps-, Sesamöl, Tran) in Ggw. von O₂ u. Katalysatoren (Ba, Co, Ni oder Mn-Salzen der Naphthen-, Cinnamin- oder Harzsäure) über den Kp. des W. erhitzt, ohne daß ein Verlust an organ. Substanz eintritt. Zweckmäßig arbeitet man mit einem Rückflußkühler. Um die Geschmeidigkeit der Prodd. zu erhöhen, gibt man der oxydierten M. Kautschuk oder Polymerisationsprodd. der Olefine zu. — 100 Teile Naphtholpech, 100 Teile Sesamöl u. 100 Teile Cumaronharz werden geschmolzen u. unter Rühren bei 200° Luft eingeleitet, bis sich eine viscose M. gebildet hat. (E. P. 362 034 vom 15/9. 1930, ausg. 24/12. 1931.)

ENG.

Enrique Gomez Campdura, Spanien, *Schlichten oder Glätten von Textilfasern*. Als geeignet für den genannten Zweck hat sich *Trichloräthylen* erwiesen, das zusammen mit bekannten Schlichte- oder Appreturmitteln zur Anwendung gelangt. (F. P. 718 524 vom 11/6. 1931, ausg. 26/1. 1932. Span. Prior. 12/6. 1930.)

BEIERSDORF.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, N. J. und **Edward P. Mc Keefe**, Plaatsburg, N. Y., *Herstellung von Papierstoff* aus Holz durch Verkochen mit einer Fl., die NaOH, Na₂S u. Na₂SO₃ enthält. Der Na₂O-Geh. des Sulfits soll mehr als die Hälfte, aber höchstens das doppelte des im Sulfid berechneten Na₂O-Geh. betragen. In der Patentschrift sind mehrere Mengen für die verschiedenen Hölzer angegeben. (A. P. 1 843 704 vom 22/9. 1925, ausg. 2/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley** und **Edward P. Mc Keefe**, V. St. A., *Gewinnung von Papierstoff aus Holz* unter Verwendung einer Kochfl., die NaOH, Na₂S, Na₂SO₃ u. Na₂S₂O₃ enthält, u. zwar NaOH in größerer Menge als eine andere Komponente. Die Menge an Sulfit u. Thiosulfat soll größer sein als in der gewöhnlichen Sulfatkochfl. Z. B. sind folgende Mengen angegeben: 2800 bis 3400 Pfd. NaOH, 400 bis 600 Pfd. Na₂S, 800 bis 1500 Pfd. Na₂SO₃ u. 300 bis 500 Pfd. Na₂S₂O₃ auf 1000 bis 1200 Kubikfuß. In der Patentschrift sind noch weitere Abänderungen u. Beispiele angegeben. (A. P. 1 846 672 vom 10/2. 1926, ausg. 23/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Bedford Pulp & Paper Co. Inc., übert. von: **William Brydges** und **Spottwood C. Foster**, Big Island, Virginia, *Herstellung von Papierstoff aus Holz* durch Verkochen mit einer alkal., z. B. Na₂CO₃- oder Kalklsg. unter Zuleiten von Dampf unter Druck. Nach beendeter Kochung wird der Überdruck abgelassen, wobei ein Teil der Öle abgetrennt wird, u. die Kochfl. mit Dampfdruck aus dem Kocher gedrückt. Der Kocherinhalt wird mit w. W. durch Einsaugen des W. gewaschen. Das Prod. wird gemahlen u. in üblicher Weise auf Papier etc. verarbeitet. (A. P. 1 846 944 vom 16/7. 1931, ausg. 23/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Cornstalk Products Co., Inc., New York, übert. von: **Elton R. Darling**, Danville, Ill., *Gewinnung von Papierstoff* aus Maisstengeln, Zuckerrohrbagasse, Stroh o. dgl. durch Verkochen mit Natronlauge, deren Geh. während des Kochens immer wieder entsprechend dem Verbrauch wieder aufgestärkt wird. (A. P. 1 845 488 vom 13/12. 1928, ausg. 16/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Hawaiian Cane Products Ltd., übert. von: **William L. S. Williams**, Hilo, Hawaii, *Gewinnung von Faserstoff aus Bagasse*. Zunächst wird das Mark entfernt, dann wird das Prod. mit 4 bis 6% Kalk unter Druck gekocht, wodurch die Inkrusten u. das Mark herausgel. werden. Nach dem Auswaschen wird die M. zerkleinert u. insbesondere zu Pappe verarbeitet. (A. P. 1 847 050 vom 19/4. 1930, ausg. 23/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Kellogg-Dils, Inc., übert. von: **Logan A. Dils**, Chicago, *Behandlung von Papierstoff* aus Bagasse, Stroh u. von anderem Oxycellulose enthaltendem Fasermaterial durch Eintauchen in eine Lsg. von NiSO₄ u. ZnSO₄, der Na-Perborat zugesetzt worden ist, unter Druck, worauf der Druck verringert u. Cl₂- u. H₂-Gas eingeleitet wird. Nachher wird das Fasermaterial von der Lsg. befreit u. gewaschen. (A. P. 1 846 093 vom 24/2. 1931, ausg. 23/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Richardson Co., Lockland, Ohio, übert. von: **Harry C. Fisher**, **Alan M. Overton** und **Charles L. Keller**, Ohio, *Herstellung von wasserdichtem Papierfilz und Pappe*. Der Papierstoff wird mit zweierlei bituminösem oder plast. Material imprägniert, mit solchem, welches auf den Papiermaschinentrocknern nicht so leicht schm. u. solches, welches leichter schm. Das Prod. hat die Eigg. eines Gewebes u. einer plast. M. (A. P. 1 844 951 vom 26/10. 1929, ausg. 16/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Vedag Vereinigte Dachpappen-Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Teerdachpappe*. Streifen von Lumpenpappe werden mit Weichpech durchtränkt u. hierauf eine aus einer Mischung von Weichpech u. feingemahlenden Füllstoffen (Kreidepulver, Schiefermehl, Kieselgur, Braunkohlenstaub, Holzkohlepulver) bestehende Deckschicht aufgebracht, welche mit feingemahlendem Sand, Talkum- oder Specksteinpulver bestreut wird. Auch können in den oberen Teil der Deckschicht feingemahlene mineral. Stoffe eingewalzt werden. (Schwz. P. 148 732 vom 19/4. 1930, ausg. 16/10. 1931. D. Prior. 18/1. u. 1/2. 1930.)

BEIERSDORF.

Emil Kuźnicki Fabryka Tektury Dachowej i Asfaltu S. A., Polen, *Färben von Dachpappe*. Die Pappe wird während des Herst.-Prozesses durch Aufschütten einer farbigen oder gefärbten Schicht von Mineralpulver gefärbt. (Poln. P. 12 740 vom 3/9. 1929, ausg. 10/1. 1931.)

SCHÖNFELD.

M. M. Cory, San Diego, Calif., übert. von: **John Perl**, Los Angeles, Calif., *Vorbehandlung von Cellulosematerial zum Zwecke der Verzuckerung* mittels Säuren. Um das Material leichter angreifbar zu machen, wird es mit einer verd. Alkalilsg. gewaschen, dann gespült u. mit Säure neutralisiert, evtl. noch getrocknet. (A. P. 1 828 982 vom 15/6. 1925, ausg. 27/10. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, England, *Verzuckerung von Cellulose* durch Vorbehandlung mit 70—80%ig. H₂SO₄ bei 25—35°, bis vollständige Lsg. eingetreten ist, worauf die Säure entweder ganz oder teilweise mit Aceton extrahiert (?) wird. Die Verzuckerung wird durch

Kochen mit einer 0,5—5%ig. H_2SO_4 beendet. (F. P. 718 331 vom 6/6. 1931, ausg. 23/1. 1932. E. Prior. 16/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Maurice Junien, Frankreich, *Verzuckerung von Cellulose* mittels verd. H_2SO_4 unter Gewinnung von flüchtigen Nebenprod., insbesondere Säuren. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß die Säuren durch Zusatz von Alkoholen oder salzbildenden Substanzen in Pulver- oder Dampfform direkt in Ester oder Salze übergeführt werden. (F. P. 39 502 vom 17/5. 1930, ausg. 30/11. 1931. Zus. zu F. P. 693 277; C. 1931. I. 872.) M. F. MÜLLER.

César Bouvier, Georges Fouché und Edmond Seguin, Frankreich, *Gewinnung von Zellstoff* aus cellulosehaltigem Material. In einem Autoklaven wird das Material unter Vakuum gesetzt u. dann W. u. später SO_2 eingeleitet. Die M. wird auf 110° bei 12 at 4 Stdn. erhitzt u. nach beendeter Kochung wird die SO_2 in einen zweiten beschickten Kochoer übergeleitet. Die restliche SO_2 wird mit W.-Dampf in den zweiten Kochoer übergeleitet. (F. P. 719 400 vom 1/7. 1931, ausg. 4/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

Cornstalk Products Co., Inc., New York, übert. von: Elton R. Darling, Decatur, Ill., *Gewinnung von Zellstoff* aus cellulosehaltigem Material mit geringem Lignin- u. hohem Pentosengeh., z. B. Maistengeln, Bagasse, Reis- u. Weizenstroh, zusammen mit Maiskolben, Schalen von Reis oder Hafer o. dgl. Das gereinigte u. zerkleinerte Ausgangsmaterial wird mit etwa der zehnfachen Menge W. unter Druck gekocht, worauf das W. abgezogen, erhitzt u. wieder mit dem Zellstoffmaterial zusammengebracht wird. Darauf findet eine Behandlung mit schwacher H_2SO_4 statt, die nachher herausgewaschen wird. (A. P. 1 845 487 vom 22/6. 1928, ausg. 16/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

James Lever Rushton, Harold Hill und David Leslie Pellatt, Bolton, England, *Herstellung von Kunstseide nach dem Zentrifugenverfahren*, insbesondere deren Nachbehandlung. Der Spinntopf enthält einen allerseits durchlöchernten Einsatz mit Deckel aus Bakelit, Ebonit oder Celluloid. Dieser Einsatz steht infolge seines in der Mitte des Bodens trichterförmig nach außen gebogenen Randes erhöht über dem mit Löchern versehenen Boden des Spinntopfes, so daß sich ein Zwischenraum bildet, durch den die Fl. bequem ablaufen kann. Die getrennt zugeführte Behandlungsfl. u. Druckluft werden nach der Mitte des Topfes bzw. des Kuchens geleitet u. durch eine gemeinsame Düse ausgepreßt. Mittels dieser Vorr. kann auch die Trocknung der Seide innerhalb des Spinntopfes durchgeführt werden. Ferner kann direkt aus dem Topf gehaspelt u. gezwirnt werden. Das Arbeiten mit diesem Einsatz ermöglicht auch die direkte Herst. von Stapelfasern, indem man den Spinnkuchen in Stapel gewünschter Länge zerschneidet. (E. P. 335 049 vom 11/9. 1929, ausg. 9/10. 1930.) ENGEROFF.

Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Köln-Merheim, *Verfahren zum Nachbehandeln von Kunstseidespinnkuchen* nach D. R. P. 531 019, dad. gek., daß zwischen Träger u. Spinnkuchen eine Hülle aus dünnem Stoff gebracht wird. (D. R. P. 545 121 Kl. 29a vom 30/7. 1931, ausg. 26/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 531 019; C. 1931. II. 3060.) ENG.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zur Entwässerung und Formgebung von beim Waschen oder sonstigen Nachbehandlungsverfahren deformierten Kunstseidenspinnkuchen* oder sonstigen Garnwickeln, dad. gek., daß die Wickel oder Kuchen in koaxialer, in auf den äußeren Umfang der Wickel annähernd abgepaßte, zweckmäßig perforierte Rotationsgefäße, wie Spinntöpfe, hineingebracht, darin ausgeschleudert u. danach getrocknet werden. (Oe. P. 126 578 vom 3/11. 1930, ausg. 25/1. 1932. D. Prior. 15/1. 1930. E. P. 362 727 vom 13/1. 1931, ausg. 31/12. 1931. D. Prior. 15/1. 1930.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung künstlicher Fäden, Gewebe von mattem Glanz*. Das Verf. ist dad. gek., daß man den künstlichen Textilgebilden im Laufe ihrer Herst. (Spinnprozeß) oder nach ihrer Fertigstellung fein verteilte Kieselsäure einverleibt. Als SiO_2 -Verbb. werden verwendet Alkalisilicate oder Alkylsilicate. (F. P. 694 048 vom 16/4. 1930, ausg. 27/11. 1930. E. Prior. 4/5. 1929.) ENGEROFF.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung hochglänzender Flaschenkapseln und ähnlicher Gebilde*, dad. gek., daß man entsprechende Tauchformen zunächst mit einer pigmenthaltigen Farbschicht überzieht u. erst hierauf eine durchsichtige filmgebende Schicht durch abermaliges Tauchen anbringt. (D. R. P. 542 193 Kl. 39b vom 29/1. 1929, ausg. 21/1. 1932.) ENGEROFF.

Kalle & Co., Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: Waldemar Schwalbe, Wiesbaden-Biebrich), *Verfahren zum Formen von fertig gebildeten Hohlkörpern aus Cellulose*, dad. gek., daß man Hohlkörper aus gequollener Cellulose auf in ihrer Gestalt

veränderlichen Formen aufrocknen, d. h. aufschrumpfen läßt. (D. R. P. 544 964 Kl. 39a vom 1/2. 1927, ausg. 25/2. 1932.) ENGEROFF.

Alfred Brüdelmayer, Bochum, *Gegenstände aus pulverisiertem Zellstoff*, insbesondere Schachteln, Röhren, Platten u. dgl., werden dadurch erhalten, daß Zellstoff in NaOH u. CS₂, Kupferoxydammoniak, oder nach dem Nitricieren in Aceton u. Eg. gel., verd. u. mit der 2—3-fachen Menge Sägespäne, Seetang oder pulverisiertem Stroh o. dgl. verknetet wird. Die Cellulose wird in bekannter Weise mit Säure regeneriert, die M. ausgewaschen u. in Pressen oder geheizten Walzen getrocknet. Gegebenenfalls vereinigt man mehrere Schichten, imprägniert mit Celluloseulg. u. regeneriert wieder. (Aust. P. 26 202/1930 vom 14/4. 1930, ausg. 7/5. 1931.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vulkanfiber*. Das Vulkanfiber wird durch Behandeln mit Lsgg. organ. Verb., aus welchen unl. Körper entstehen können, behandelt. Z. B. wird das Vulkanfiber in eine Lsg. von 94 Tln. Phenol in 100 Tln. 30%ig. CH₂O u. 1 Teil Butylamin behandelt u. hierauf auf 95° erwärmt. Geeignete Lsgg. sind ferner Harnstoff + CH₂O, Glycerin + Phthalsäureanhydrid usw. (Tschechosl. P. 31 569 vom 16/5. 1928, ausg. 10/3. 1930. D. Prior. 25/2. 1928.) SCHÖNF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandeln von Vulkanfiber*. Das befeuchtete Vulkanfiber wird mit einer in W. unl. Fl. behandelt, die einen unl. Überzug auf dem Material bildet. Z. B. wird das gefeuchtete Vulkanfiber in 60° w. Paraffin eingetaucht u. unter steigender Temp. (bis auf 130—140°) evakuiert. (Tschechosl. P. 31 718 vom 18/5. 1928, ausg. 25/3. 1930. D. Prior. 17/2. 1928. Zus. zu Tschechosl. P. 31 569 [vorst. Ref.].) SCHÖNFELD.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: Frederic Hawley Smyser, Marblehead, Essex, V. St. A., *Plastische Cellulosemassen* von hoher, elektr. Widerstandskraft u. Wasserfestigkeit aus Bagasse, Sägespänen, Maisstengeln u. ähnlichem Cellulosematerial. Das zerkleinerte Material wird zunächst mit Alkali gekocht, dann wird die M. angesäuert, wobei das entstandene Alkaliresinat zersetzt wird, u. filtriert u. bis zur Neutralität gewaschen. Nach dem Trocknen bei 80° wird das Celluloseprod. mit einer alkal. Substanz, z. B. Ca(OH)₂, in einer Kugelmühle gemahlen u. das erhaltene Pulver h. verpreßt. Evtl. wird dem Mahlprod. noch eine geringe Menge Harz, z. B. Phenol-Formaldehydharz, u. ein Farbstoff zugemischt. Vgl. E. P. 329 273; C. 1930. II. 3877. (E. P. 360 637 vom 22/10. 1930, ausg. 3/12. 1931. A. Prior. 22/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

N. Polutoff, *Der Fund von Boghead („Sapropelkohle“) im Kusnezbecken (West-sibirien)*. Vorkommen, Zus., Ergebnisse der Trockendest. (Allg. Österreich. Chem.-u. Techn.-Ztg. 50. 31—32. 1/3. 1932. Berlin.) SCHUSTER.

G. Stadnikow, *Zur Frage der Umwandlung von Braunkohlen in Steinkohlen*. Im Gegensatz zu der allgemein verbreiteten Anschauung, daß die Kohlenumwandlungen durch physikal. Faktoren — Druck, Temp., Verwerfungen u. Faltenbildg. — bewirkt werden, weist der Vf. auf die Bedeutung chem. Prozesse — Polymerisations- u. Anhydrationserscheinungen — hin u. bringt als Beispiel die Juraschichten des TSCHEREMCHOF-schen Beckens, wo sich in einem senkrechten Schnitt eines u. desselben Flözes typ. Braun- u. typ. Steinkohlen mit Zwischenschichten von Übergangskohle vorfinden; die störungsfreie, horizontale Lagerung dieses Beckens läßt physikal. Erklärungen nicht zu. (Brennstoff-Chem. 13. 101—02. 15/3. 1932. Moskau.) SCHUSTER.

Lemaire, *Die kolonialen Brennstoffe*. Aufzählung der festen Brennstoffe u. ihrer Verbrennungsleistungen. (Chaleur et Ind. 13. 161—62. Febr. 1932.) SCHUSTER.

Caldier, *Generator mit Schlackenzerrieb*. Beschreibung eines Generators, bei dem die Schlacken durch zwei Zylinder ausgetragen u. zerrieben werden; sie gelangen in eine Kammer, wo ihre verbrennlichen Anteile durch die Generatorluft verbrannt werden. Aufstellung von Stoffbilanzen. (Chaleur et Ind. 13. 132—36. Febr. 1932.) SCHUSTER.

G. Vigreux, *Ein Generator für pflanzliche und Abfallbrennstoffe*. Kurze Beschreibung des Generators. Betriebsergebnisse. (Chaleur et Ind. 13. 157. Febr. 1932.) SCHUSTER.

Roger Martin, *Die Vergasung von Baumwollsamern zwecks Erzeugung motorischer Kraft*. Experimentelle Ergebnisse. (Chaleur et Ind. 13. 158—60. Febr. 1932.) SCHUSTER.

A. Thau, *Verkokung von Kohlenteerpech*. Verkokungsverf., Koksausbeute, Ver-

wendung des Kokses zur Herst. von Elektroden an Stelle von Petrolkoks. (Gas World 96. Nr. 2483. Suppl. 30—32. 5/3. 1932. Berlin-Grünwald.) SCHUSTER.

Paul Schuffan, *Über den Stickoxydgehalt von Koksofengas*. Für die vom Vf. früher ausgearbeitete NO-Best.-Methode (Von den Kohlen u. den Mineralölen I [1928]. 205. 2 [1929]. 37), die auf der Oxydation des NO zu NO₂ u. der Absorption in essigsaurer m-Phenylendiaminlg. beruht, wobei eine gelbe Färbung auftritt, die colorimetr. ausgewertet wird, wird eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben. Die dynam. Methode wurde mit der stat. von TROPSCH u. KASSLER (C. 1931. II. 2953) verglichen, wobei sich letztere als weniger empfindlich erwies. Die von PIETERS (C. 1931. II. 2540) beschriebene Methode wird als ident. mit der des Vf. bezeichnet; Literaturangaben über die Beseitigung von Stickoxyden aus Koksofengas werden berichtigt u. ergänzt. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Ablagerungen in Gasleitungen u. Gasapparaten Rk.-Prodd. von Stickoxyden u. ungesätt. cycl. KW-stoffen sind. (Brennstoff-Chem. 13. 104—08. 15/3. 1932. Höllriegelskreuth bei München.) SCHUSTER.

Lenze und Rettenmaier, *Das Gastiefkühlverfahren nach Dr. Lenze (D. R. P.)*. Das rohe Steinkohlengas wird wie üblich bis zum Gassauger behandelt, gelangt dann in den Regenkühler, wo es mit Ammoniakwasser von 0 bis —5° direkt berieselt wird; dabei sinkt die Gastemp. auf 0 bis —2°. In einem anschließenden Frischwasserskrubber wird mit W. von 0° noch vorhandenes NH₃ entfernt. Nach dem Scrubber ist das Gas NH₃-, C₁₀H₈- u. teerfrei; der Taupunkt liegt bei 0°. Die zur Tiefkühlung erforderliche Kälte wird in Ammoniakkältemaschinen erzeugt; bei Verwendung von Absorptionsmaschinen gewinnt man die Kälte aus Abdampf oder sonstiger Abwärme. Beschreibung einer Anlage für 300 000 cbm Leuchtgas Tagesleistung auf den THYSSENSchen Gas- u. Wasserwerken in Hamborn; u. einer Anlage für 1,2 Millionen cbm Tagesleistung. (Gas- u. Wasserfach 74. 1169—72. Ztschr. Österr. Ver. Gas-Wasserfachmänner 72. 56—62. 1932. Duisburg-Hamborn.) SCHUSTER.

Lenze und Rettenmaier, *Gasreinigung durch Tieftemperaturkühlung*. Inhalt ist ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Gas Journ. 197. 139—42. 20/1. 1932.) SCHUSTER.

Fr. Steding, *Jetziger Stand der Tiefkühlung und Trocknung des Gases unter besonderer Berücksichtigung des Tiefkühlverfahrens System Lenze D. R. P.* (Vgl. LENZE u. RETTENMAIER, vorst. Ref.) (Gas- u. Wasserfach 75. 164—65. 27/2. 1932. Berlin.) SCHUSTER.

K. Bunte und P. Struck, *Beschaffenheit und Ursachen der Rostablagerungen in Rohrleitungen*. Auf Grund von zahlreichen Unters. verschiedener Rohrablagerungen wird als primäre Ursache der Korrosion der Sauerstoffgeh. des Gases in Ggw. von fl. W. angegeben; sekundär verstärkend wirkt ungenügende Reinigung des Gases, insbesondere ist hoher NH₃-Geh. schädlich. Es werden Anweisungen für eine der Korrosion entgegenarbeitende Betriebsführung gegeben. (Gas- u. Wasserfach 75. 87—89. 30/1. 1932. Karlsruhe.) SCHUSTER.

Roger Martin, *Der Wasserdampf in den Halbwassergasgeneratoren*. Nach einem Hinweis auf die Notwendigkeit, die W.-Dampfzrs. zu verfolgen, werden die Wärmeinhalte feuchter Luft für verschiedene Dampfmgngen u. verschiedene Temp. graph. dargestellt zwecks Best. der dem Generator zugeführten Dampfmgngen. Die Dampfmenge läßt sich ferner durch Messung des Gesamtdruckes eines feuchten Gases bei einer Temp. oberhalb des Taupunktes u. einer solchen unterhalb desselben graph. ermitteln. Ein App. zur Gesamtdruckmessung wird beschrieben. (Chaleur et Ind. 13. 124—31. Febr. 1932.) SCHUSTER.

Jouanno, *Die Generatoren für magere Brennstoffe mit Selbsterzeugung des Vergasungsdampfes*. Beschreibung der Generatoren u. ihrer Arbeitsweise. Die Generatoren sind für kleine Leistungen bestimmt: Ihr Durchmesser liegt zwischen 0,55 u. 1,80 m, sie verarbeiten stündlich 20 bis 285 kg festen Brennstoff. Aus Anthracit wurde ein Gas der Zus.: 6% CO₂; 22,1% CO, 19,4% H₂, 1,5% CH₄, 51% N₂ erhalten. Anwendungsmöglichkeiten der Generatoren. (Chaleur et Ind. 13. 137—38. Febr. 1932.) SCHUSTER.

M. Fulda und G. Gehlhoff, *Über den Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Erzeugung von Generatorgas*. Vf. untersuchten die Vorgänge in Gaserzeugern. Zu den Verss. verwendeten sie einen Planrostgenerator mit einem Schachtquerschnitt von 0,19 qm u. einer Höhe von 1,8 m. Die Schütthöhe betrug 1,5 m. Es wurde die Vergasung von Koks, Braunkohlenbriketts u. Rohbraunkohle untersucht. Analysenzahlen des Ausgangsmaterials, die Gasanalysen, die Durchsatzmengen an Kohle, Luft u. Wasserdampf, sowie die Temp.-Messungen sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Vf. finden, daß die Vorgänge im Gasgenerator von der Temp. der untersten Zonen

abhängen, in denen die Hauptumsetzungen stattfinden. In der Oxydationszone verbindet sich der eingeblasene Luft-O₂ mit C ausschließlich zu CO₂, während der zugesetzte H₂O-Dampf unzers. bleibt. Die erzeugte Wärme wird in der folgenden Zone bei der Red. des H₂O-Dampfes u. des CO₂ verbraucht. Die Temp. dieser Red.-Zone ist für das Ergebnis der Vergasung maßgebend. Die Verschlechterung des Gasheizwertes beim Übergang der Gase aus der Kohlsäule in den freien Gasraum findet in der Zumischung schlechter Randgase zum Zentralgas ihre Erklärung. Der Vorteil einer ausreichenden Schütthöhe, die zur Verbesserung der Gasqualität u. insbesondere der Dampfzers. beiträgt, wird erörtert. Die Steigerung der Durchsatzleistung setzt den Heizwert des Gases durch vermehrte CO₂-Red. herauf. Die Grenze des im Generator vollkommen zersetzbaren Dampfzusatzes liegt für alle Brennstoffe bei etwa 40 kg für 100 kg vergastem Kohlenstoffs. Eine Steigerung der Dampfmenge über diesen Betrag bis zu etwa 77 kg für 100 kg vergastem Kohlenstoffs bringt für die älteren Kohlen Vorteile in bezug auf die Gasqualität; bei jungen Brennstoffen wird der Heizwert nicht wesentlich verbessert; eine Erhöhung des Dampfzusatzes hat jedoch über weite Bereiche keine Verschlechterung des Heizwertes zur Folge. Die Lage des Grenzpunktes vollkommener Dampfzers. u. des besten Heizwertes verschiebt sich für höhere Leistungen nach niedrigeren Dampfmenngen. Der Abfall des Dampfzersetzungsgrades bei steigender Windefeuchtigkeit ist für alle Kohlen unter Berücksichtigung der Dest.-Gase derselbe. Der Unterschied zwischen Generatoren großen u. kleinen Querschnitts ergibt sich darin, daß der Anteil der schädlichen Randgase bei kleinem Querschnitt stärker hervortritt. Reichhaltiger Literaturnachweis am Ende der Arbeit. (Glastechn. Ber. 10. 131—49. März 1932. Glastechn. Labor. d. Osram-Ges. m. b. H.) K. O. MÜLLER.

E. Groh, *Die Vergasung von Formlingen aus vorgetrockneter Braunkohle und ihre Wirtschaftlichkeit im Vergleich zur Brikettvergasung*. Auf Walzenpressen hergestellte Braunkohlenformlinge mit 30% W. liefern bei der Vergasung die gleichen Prodd. in gleicher Ausbeute mit gleichem Durchsatz wie Braunkohlenbriketts mit 15% W. Wärmewirtschaftlich übertrifft die Formlingvergasung die Brikettvergasung. (Braunkohlenarch. 1932. Nr. 34. 1—62. Freiberg i. Sa., Braunkohlenforschungsinst.) BENTHIN.

J. E. Hackford, *Der Ursprung des Erdöls*. (Oil Colour Trades Journ. 81. 183—85. 15/1. 1932. — C. 1932. I. 1737.) K. O. MÜLLER.

O. Stutzer, *Zur Frage der Migration des deutschen Erdöls*. Zu der Frage über die Entstehung u. Herkunft des Erdöls stimmt Vf. mit den Annahmen aller anderer Forscher überein, daß Rhätöl rhät. Alters ist, u. Doggeröl Doggeralter hat. An Hand seiner Unters. über Ölmuttergestein lehnt er eine Migration des Erdöls von unten her ab. (Kali 26. 65—67. 15/3. 1932.) K. O. MÜLLER.

Wilhelm Salomon-Calvi, *Die Erdölhoffigkeit von Süddeutschland*. Prüfung der Aussichten für eine ausschließliche Versorgung von Deutschland mit einheim. Erdöl. (Brennstoff-Chem. 13. 108—09. 15/3. 1932. Heidelberg.) SCHUSTER.

A. D. Petrow und I. Z. Iwanow, *Bildung von Naphthensäuren*. Die Bldg. der Naphthensäuren im Petroleum erklären ENGLER u. KRAEMER u. WEGER auf ganz verschiedene Weise. Da Vff. die Bldg. von Naphthensäuren auf beiden Wegen gelungen ist, kommen sie zu dem Schluß, daß auch in der Natur die Säuren, je nach Lagerstätte des Petroleums, auf dem einen oder anderen Wege entstanden seien. — Vff. erhielten durch *Crackung von Ölsäure* in Ggw. von W. u. Al bei 380—390° (Druckanstieg auf 210—220 at) ein Prod., aus welchem sich nach der Methode von SPITZER u. HOENIG (Monatsh. Chem. 39. 1—14 [1918]) Säuren isolieren ließen, die zwischen 211 u. 250° dest. Über die Methylester, Alkohole, Jodide gelangten sie zu KW-stoffen der 8- u. 9-Naphthenreihe. — Die *Oxydation von Emba Gasoel* durch Einblasen von Luft bei 90—100° in Ggw. von Katalysatoren führte zu Oxy- u. Ketonsäuren der monocycl. Naphthenreihe. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 239—42. Jan. 1932. Leningrad, Akademie d. Wissensch.) GANZLIN.

P. Riabih, *Methode zur Berechnung der Ausmaße von Einheiten zum Cracken in flüssiger Phase*. Aus der erforderlichen Wärmemenge, der Rk.-Geschwindigkeit u. der Zeit werden an Hand von mathemat. Gleichungen die erforderlichen Größenmaße für Crackeinheiten berechnet. (National Petroleum News 23. Nr. 48. 43—48. 2/12. 1931.) K. O. MÜLLER.

V. Khohlov und P. Markosov, *Kritik an Biabihs Berechnung der Ausmaße von Crackeinheiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen eine Gegenberechnung auf, um zu beweisen, daß sich RIABIH wenigstens in 3 Annahmen geirrt hat: 1. die Zahlen der Crackwärme sind ungenau; 2. das Einbeziehen der Verdampfung von Bzn. (Naphtha) in die

Berechnung führt zu irrigen Schlußfolgerungen betreffend Geschwindigkeit u. Zeitintervall; 3. das Temp.-Gefälle im Rk.-Raum ist proportional der Bzn.-Produktion, u. nicht der Zeit des Verweilens des Prod. im Rk.-Raum, wie RIABIH annimmt. Vers.-Zahlen aus einer VICKERSCHEN Crackanlage dienen Vff. als Unterlage der Berechnung. (National Petroleum News 23. Nr. 50. 29—34. 16/12. 1931.) K. O. MÜLLER.

Arch. L. Foster, *Eine neue Type der Crackanlage löst das Problem der Antiklopfkraftstoffe der pennsylvanischen Raffineure*. Die Einschaltung von isolierten GRAY-Türmen für Raffination mit Erde in der Dampfphase in DUBBS Crackanlagen ergibt ohne weitere Apparaturen für Redest. u. Raffinationsbehandlung sofort einen reinen, klopfesten, marktfertigen Kraftstoff. Diese erste Anlage wurde von der OHIO VALLEY REFINING Co. in St. Mary (Westvirginia) errichtet. Vf. schildert an Hand von Bildern die genaue Arbeitsweise der Anlage. (National Petroleum News 24. Nr. 9. 25—34. 2/3. 1932.) K. O. MÜLLER.

George H. Fancher, *Die Verdampfung von Erdöl und Druckdestillaten*. Graph. Gegenüberstellung von Siedekurven der gewöhnlichen Gleichgewichtsverdampfung (Siedeskala) u. der plötzlichen Verdampfung von verschiedenen Rohölen u. Druckdest. (Petroleum Engineer 2. Nr. 6. 176—80. 1931.) K. O. MÜLLER.

K. W. Kostrin, *Über die Möglichkeit der Reinigung von Leichtpetroleum ohne Schwefelsäure*. Aus der Unters. einiger Rohölproben folgt, daß es möglich ist, Leichtöledestillate nur mit Hilfe von NaOH zu reinigen, wenn für eine gute Rektifikation bei der Dest. Sorge getragen wird. Mitunter ist eine Nachreinigung mit Bleicherden erforderlich, zwecks Verbesserung der Farbe. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 21. 151—55. 1931. Baku.) SCHÖNFELD.

N. Danaila, Venera Stoencescu und Scarlat Dinescu, *Über den Einfluß verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Ungesättigten (Olefine) und Aromaten auf die Leuchtkraft der Lampenöle*. (Bulet. Chim. pura, aplicata, Bukarest 32. 59—71. — C. 1930. I. 1560.) NAPHTALI.

Allen F. Brewer, *Die Wirkung von Geschwindigkeit, Temperatur und Druck auf die Schmierung*. Vf. zeigt, daß eine wirkungsvolle Schmierung von Maschinenteilen nicht besteht, wenn die Wrkkg. der Geschwindigkeit, der Temp. u. des Druckes, wie sie im Gebiete der Belastung herrschen, nicht vorher bestimmt wurden. Die Zentrifugalkraft bei Zahnradgetrieben, Rollen- u. Kugellagern zieht Vf. mit in seine Betrachtungen. (Power 75. 357—59. 8/3. 1932.) K. O. MÜLLER.

George Pfau und C. A. Barrere, *Säurebehandlung von Schmierölen*. Vff. geben eine genaue Arbeitsweise der H₂SO₄-Raffination an unter Berücksichtigung der Menge u. Konz. der Säure, des portionsweisen Zusatzes zum Öl, der Behandlungstemp., der Mischmethode u. der Einwirkungsdauer. Vff. glauben, daß in der Zukunft die H₂SO₄-Raffination kontinuierlich gestaltet wird, eine stärkere Durchmischung des Öls mit der H₂SO₄ erfolgt, u. der Säureschlamm herauszentrifugiert wird. Geringere Mengen H₂SO₄ sind dann nur noch erforderlich. (Petroleum Engineer 2. Nr. 6. 80—87. 1931.) K. O. MÜ.

A. I. Woronow und M. D. Ssyrenkow, *Regeneration verbrauchter Schmieröle im Betriebsmaßstabe*. Als geeignet für die Regeneration verbrauchter Traktoren-Autoöle erwies sich die Reinigung mit H₂SO₄ u. Konz. des sauren Öles durch Dest. Gute Resultate wurden auch erhalten bei Vermischen des verbrauchten Öles mit einem Gemisch von 65% Ölgoudron u. 35% Solaröl, Reinigung mit H₂SO₄ u. Dest. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 21. 156—61. 1931.) SCHÖNFELD.

A. I. Woronow, *Trennung von alkalisch wässrigen Ölemulsionen unter Druck*. Die durch Emulsionsbildg. verursachten Verluste bei der Reinigung von Schmieröledestillaten mit H₂SO₄ u. Neutralisation mit Alkali betragen 15—18%. Es wurde versucht, die alk. Emulsionen durch Erhitzen auf 120—140° bei 3—5 at zu trennen, was auch erreicht wurde. Die Ergebnisse sind aber teilweise von der Viscosität des zur Neutralisation verwendeten Öles abhängig, so daß die Menge des aus der Emulsion abgetrennten Öles 75—25% beträgt. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 21. 162—64. 1931.) SCHÖNFELD.

A. Jenkner, *Bestimmung des Ausbringens an Gas, Koks und Nebenprodukten im Laboratorium*. Ein auf dem BAUERSCHEN Verf. sich aufbauender Dest.-Ofen mit elektr. Beheizung wird beschrieben; bei jedem Vers. gelangen 20 g Kohle zur Entgasung. Die Temp. können genau eingestellt werden, die Dest. läßt sich stufenweise durchführen. Zwischen den Laboratoriums- u. den Betriebsergebnissen wird gute Übereinstimmung erzielt, wenn die Temp. für den Kleinofen nach dem Betrieb versuchsmäßig ermittelt werden. (Glückauf 68. 274—79. 19/3. 1932. Essen.) SCHUSTER.

L. Slater, *Ein Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Backfähigkeit von Kohle*. Vergleich der Methoden von GRAY, BARASH, MEURICE u. BURDEKIN untereinander u. mit dem SHATTER-Index. (Gas World 96. Nr. 2483. Suppl. 37—42. 5/3. 1932.) SCHUSTER.

R. Kattwinkel, *Standardmethode zur Bestimmung der Backfähigkeit von Steinkohlen*. Genaue Beschreibung der Apparaturen u. der Arbeitsweise, die sich auf der Methode von MEURICE (KATTWINKEL, C. 1926. II. 2649) aufbauen u. die Unters.-Ergebnisse von MARSHALL u. BIRD (C. 1930. II. 662) berücksichtigen. (Brennstoff-Chem. 13. 103—04. 15/3. 1932. Gelsenkirchen.) SCHUSTER.

Kornel Kell, *Untersuchungen über die Genauigkeit der Bestimmung des Erweichungspunktes von Bitumen nach der Methode von Krämer-Sarnow-Barta*. Um Differenzen zu vermeiden, schlägt Vf. vor, daß bei der Best. folgende Punkte genauestens beobachtet werden: Abkühlung der Muster vor der Unters. 2 Stdn. lang, App.-Anordnung, wobei Thermometer u. 2 Versuchsrohre in Dreieckstellung zueinander stehen (gleichmäßige Entfernung von der Wärmequelle), Temp.-Steigerung 1° pro Minute, Eintauchtiefe 5 cm, Rohrweite 6 mm, Schichthöhe 5 mm in Messingringen von 6 mm lichtigem Durchmesser, bei einer Belastung von möglichst genau 5 g Hg, Anfangstemp. des W.-Bades ca. 10° unter dem Erweichungspunkt des Bitumens. — Skizze eines App. zur Dosierung des Hg, sowie Tabellen im Original. (Asphalt u. Teer 32. 89—92. 3/2. 1932. Dortmund.) CONSOLATI.

A. W. Trusty, *Asphaltbestimmungsmethoden und deren Anwendung bei verschiedenen Asphaltarten*. Systemat. Aufzählung der Asphaltarten bzgl. ihrer Herkunft bzw. Herstellungsweise u. Beschreibung ihrer Eigg. Die üblichen Untersuchungsmethoden an Asphalten im Laboratorium werden beschrieben. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 11. 101—03. Nov. 1931. Louisiana, Oil Ref. Corp.) CONS.

C. R. Platzmann, *Asphaltbitumina für den Bautenschulz*. Vorschläge zur Normung der bituminösen Schutzanstriche. Der Erweichungspunkt soll zwischen 60 u. 90° u. nicht auf 120° festgelegt werden, auch Bitumengeh., spezif. Gew., Erhitzungsverlust, Penetration u. Duktilität genau charakterisiert werden. (Asphalt u. Teer 32. 114—15. 10/2. 1932.) CONSOLATI.

John Rogers, London, *Brikettierung von Kohle*. Geschmolzenes Bitumen oder Pech wird aus einer Düse versprüht u. mit einem Wasserstrahl so zusammengebracht, daß ein Schaum entsteht. Dieser Schaum dient als Bindemittel für die Kohle, die vor der Mischung auf 100—200° vorerhitzt wird. (E. P. 362 570 vom 29/9. 1930, ausg. 31/12. 1931.) DERSIN.

Chemiczny Instytut Badawczy, Warschau, *Brikettieren von Koks und Halbkoksstaub*. Als Bindemittel wird mit Teer oder Urteer vermischter Kohlenstaub verwendet u. das Gemisch allmählich auf 300—330° erhitzt; hierauf wird das Material mit entsprechend vorerhitztem Koks- oder Halbkoksstaub derart vermischt, daß die M. eine Temp. von 380—440° erreicht, worauf unmittelbar das Pressen zu Briketts erfolgt. (Poln. P. 12 438 vom 27/5. 1929, ausg. 25/10. 1930.) SCHÖNFELD.

Trent Process Corp., V. St. A., *Herstellung von Kohle-Erzbriketten* zur Beschickung von Hochöfen. Man mischt Schweröl, gemahlene Kohle, Erz u. W., trennt das W. von dem sogen. „Amalgam“ ab, dest. die M., um einen Teil des Öles zu entfernen u. sie zu entwässern, brikettiert sie dann u. erhitzt die Briketts schließlich auf Rotglut, um ihnen die nötige Festigkeit zu geben. Man kann ferner noch ein entschwefelndes Mittel oder einen Schmelzzusatz hinzufügen. (F. P. 718 376 vom 8/6. 1931, ausg. 23/1. 1932. A. Prior. 16/10. 1930.) DERSIN.

Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, *Spülgaschmelzung*. In einer aus mehreren senkrechten Retorten bestehenden Anlage wird Braun- oder Steinkohle, die in 20—60 mm große Stücke gebrochen ist, in einem Strom h. Gase verschwelt, wobei der Gasstrom eine hohe Geschwindigkeit von > 30 m je Sec. hat, die ausreicht, um die Kohlekörner gebildete Haut von fl. Teer sofort abzuführen. In den ersten Retorten soll abwechselnd von oben u. von unten Gas eingeblasen werden. (F. P. 712 084 vom 25/2. 1931, ausg. 24/9. 1931. D. Prior. 4/4. 1930.) DERSIN.

Trent Process Corp., New York, *Verkokung von Kohle*. Man mischt zu bituminöser Kohle 25—50% Koks zu u. unterwirft das Gemisch der Verkokung in Ggw. von W.-Dampf, der durch Ablöschen des h. Kokes erzeugt wurde. (E. P. 357 425 vom 24/11. 1930, ausg. 15/10. 1931. A. Prior. 26/11. 1929.) DERSIN.

Karl Kriso, Brünn, Tschechoslowakische Republik, *Verfahren zur Herstellung stückigen Kokes aus nicht backender Braunkohle* durch Verschmelzung von aus dieser Kohle hergestellten Briketten, dad. gek., daß dem zur Herst. der Brikette verwendeten Gut zerkleinerte, holzige Kohlensubstanz (Lignitstücke) in solcher Menge zugesetzt u. ein gleichmäßiges Gemisch hieraus bereitet wird, daß die holzige Kohlensubstanz in größerer Menge im Gemisch enthalten ist als in der zur Verarbeitung kommenden Förderkohle. — Dadurch soll ein Koks von hoher Festigkeit erhalten werden. (D. R. P. 545 425 Kl. 10 a vom 21/11. 1930, ausg. 29/2. 1932.) DERSIN.

Hans Borgstede, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Verwertung der organischen Bestandteile des Hausmülls* durch Verschmelzen, dad. gek., daß man den aus Grobmüll erhaltenen Schmelzkoks mit dem bei der vorherigen Grobsortierung des Mülls entfallenden, nicht verschmelzen feuchten Feinmüll als Bindemittel brikettiert. (D. R. P. 545 777 Kl. 10 b vom 12/12. 1929, ausg. 5/3. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Teeren*. Man setzt zu dem Teer eine Lsg. von *Alkalikumat* u. fällt dann durch Zusatz von Säure die *Huminsäure* aus. Diese reißt den suspendierten Kohlenstaub mit nieder u. wird durch das Abzentrifugieren entfernt. (F. P. 718 929 vom 20/6. 1931, ausg. 30/1. 1932. D. Prior. 2/9. 1930.) DERSIN.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger** und **Lloyd C. Daniels**, V. St. A., *Entwässerung und Reinigung von rohen Naphthalinkrystallisaten*. Der rohe KW-stoff wird erhitzt, bis das W. verdampft ist, u. dann aus einem geeigneten Lösungsm. umkrystallisiert, das eine selektive Löslichkeit für die Verunreinigungen besitzt, z. B. *Bzl.* — In gleicher Weise kann man *Rohanthracen*, *Acenaphthen* u. *Fluoren* umkrystallisieren. Durch die Entwässerung soll die Bldg. von Emulsionen in Berührung mit dem Lösungsm. vermieden werden. (A. P. 1 841 895 vom 9/1. 1929, ausg. 19/1. 1932.) DERSIN.

Selden Co., übert. von: **Lloyd C. Daniels**, V. St. A., *Reinigung von Rohanthracen*. Man krystallisiert den KW-stoff aus einer Lsg. in *o-Dichlorbenzol* um, in dem *Anthracen* in der Kälte schwer, *Phenanthren* aber ll. ist. In gleicher Weise kann man auch *Monochlorbenzol*, *Brombenzol*, *Monochlortoluol*, *2,5-Dichlortoluol* oder *2,3-Dichlortoluol* verwenden u. die Lösungsmm. mit anderen wie *Pyridin*, *Toluol*, *Solventnaphtha*, *Aceton*, *Alkohol* u. dgl. verdünnen. (A. P. 1 831 059 vom 27/7. 1928, ausg. 10/11. 1931.) DERS.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons Otto Jaeger** und **Lloyd Cadie Daniels**, V. St. A., *Reinigung von rohem Anthracen, Acenaphthen, Phenanthren oder Carbazol*. Man sublimiert die KW-stoffe im Strome der überhitzten Dämpfe von fl. chlorierten arom. KW-stoffen, besonders *o-Dichlorbenzol* oder *Monochlorbenzol*. (E. P. 364 628 vom 2/10. 1930, ausg. 4/2. 1932. A. Prior. 5/10. 1929.) DERSIN.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons Otto Jaeger** und **Lloyd Cadie Daniels**, V. St. A., *Reinigung von Rohanthracen, Acenaphthen, Phenanthren oder Fluoren*. Die KW-stoffe werden in einem Strom der Dämpfe von Verbb., die den *Furan*-kern enthalten, oder von hydrierten *Furan*verbb., besonders *Furfurol*, sublimiert. Man leitet z. B. durch ein 29%ig. *Rohanthracen*, das in einem Kessel auf 280° erhitzt ist, überhitzte Dämpfe von *Furfurol* hindurch. Das Kondensat wird abgekühlt u. ergibt einen Krystallkuchen, der 88,5% *Anthracen*, 4% *Carbazol* u. den Rest an *Phenanthren* enthält. (E. P. 364 629 vom 2/10. 1930, ausg. 4/2. 1932. A. Prior. 5/10. 1929.) DERSIN.

Selden Co., Pittsburgh, V. St. A., *Reinigung von rohem Anthracen, Acenaphthen, Phenanthren und Carbazol*. Man unterwirft die KW-stoffe der fraktionierten Sublimation in einem Strom überhitzter Kohlenwasserstoffdämpfe, z. B. von *Bzl.*, *Toluol*, *Solventnaphtha*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *Tetrahydronaphthalin*, *Dekahydronaphthalin*, *Cyclohexan*, *Cyclohexanol*, *Phenol* u. *Kresol*, indem man die Dämpfe durch die geschmolzenen KW-stoffe hindurchleitet, danach kühlt u. die Fl. von den ausgeschiedenen Krystallen trennt. (E. P. 364 723 vom 28/10. 1930, ausg. 4/2. 1932. A. Prior. 1/11. 1929.) DERSIN.

Trocknungs-, Verschmelzungs- und Vergasungs-G. m. b. H., München, und **Friedrich Bartling**, Huglfing, Oberbayern, *Verfahren zum Auswaschen von feinen Nebeln oder von Dämpfen aus Gasen*, die zugleich größere tropfbare Teilchen enthalten, insbesondere aus *Schmelgasen*, *Kokereigasen* o. dgl., dad. gek., daß die Gase mit derart hoher relativer Geschwindigkeit zwischen eng einander gegenüberliegenden, mit Vorsprüngen versehenen Flächen hindurchgeführt werden, daß die tropfbaren Teile beim Aufprallen auf die Vorsprünge in kleinere Tröpfchen zersprengt werden, die sich in der Gasmasse verteilen u. dabei die Dämpfe u. Nebel aufnehmen. (D. R. P. 545 366 Kl. 26 d vom 20/11. 1927, ausg. 1/3. 1932.) DERSIN.

Georg Zotos, Berlin, *Druckhydrierung von Brennstoffen*. Die Zuführung der zur Rk. nötigen Wärme geschieht durch das Hydriergas, das auf eine über der Rk.-Temp. liegende Temp. erhitzt wird, indem es durch Zusatz von vorgeheiztem O₂ oder von Luft einer Teilverbrennung unterworfen wird. (E. P. 361 714 vom 24/1. 1931, ausg. 17/12. 1931. D. Prior. 6/2. 1930.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Brennstoffen in Gegenwart von Katalysatoren*. Als Hydriergas soll ein elektrolyt. hergestellter, zuvor von O₂ u. anderen Verunreinigungen befreiter H₂ verwendet werden. (F. P. 718 344 vom 6/6. 1931, ausg. 23/1. 1932. D. Prior. 19/8. 1930.) DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Philip John Askey**, **Ronald Holroyd** und **Charles Cockram**, England, *Druckhydrierung von Brennstoffen in flüssiger Phase*. Als Katalysatoren dienen organ. Sn-Verbb., wie *Oxalate, Acetate, Formiate* oder andere Verbb., die bei der Rk.-Temp. nicht flüchtig sind oder zersetzt werden, z. B. *Zinn-tetraphenyl*. (E. P. 363 445 vom 11/10. 1930, ausg. 14/1. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Kohlen, Teeren oder Mineralölen* zwecks Raffination oder zur Herstellung niedriger sdd. Prodd. Als Hydriergas sollen durch Vergasung von Brennstoffen erhaltene Gase, wie *Leuchtgas*, dienen, die zuvor mittels absorbierender Stoffe oder chem. Mittel ganz oder teilweise von ungesätt. KW-stoffen, O₂, S-Verbb. u. gegebenenfalls N-Oxyden befreit sind. In einem Beispiel ist die Raffination von *Rohbenzol* mittels Druckhydrierung im Leuchtgasstrom an einem Zn-V-Oxydkatalysator beschrieben. Das Leuchtgas wurde durch akt. Kohle zwecks Entfernung von KW-stoffen u. *Eisencarbonyl*, dann durch einen mit *Silberchromat* auf *Silicagel* beschickten Hochdruckofen bei 250° geleitet. Der O₂-Geh. sank hier auf 0,01% u. der Geh. an C₂H₂ auf 0,002%, die *Stickoxyde* wurden in N₂ u. NH₃ übergeführt. (F. P. 718 704 vom 16/6. 1931, ausg. 28/1. 1932. D. Prior. 22/8. 1930. E. P. 865 276 vom 18/12. 1930, ausg. 11/2. 1932.) DERSIN.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Teeren und Mineralölen*. Als Katalysatoren sollen Verbb. des Fe, Co u. Ni in Ggw. von solchen Mengen H₂S im Hydriergas verwendet werden, daß die Katalysatoren, z. B. Oxyde, in Sulfide übergeführt u. noch ein Überschuß des H₂S in einer, je nach Art des Ausgangsmaterials zu bemessenden Menge vorhanden ist, wodurch eine Wirkungssteigerung der Katalysatoren erzielt werden soll. An Stelle von H₂S kann man andere S-Verbb., wie CS₂ oder elementare S zusetzen oder schwefelarme u. schwefelreiche Rohstoffe so mischen, daß der richtige S-Geh. erzielt wird. Die im Hydriergas anwesende Menge H₂S soll zwischen 1 u. 15% liegen. Bei der Führung des Hydriergases im Kreislauf wird der H₂S-Geh. auf das Optimum einreguliert. (F. P. 714 557 vom 26/3. 1927, ausg. 17/11. 1931. Oe. Prior. 5/4. 1930 u. D. Prior. 28/2. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Teeren und Mineralölen in der Dampfphase*. Man leitet die Dämpfe der zu hydrierenden Stoffe mit H₂ von unten in einen senkrechten Rk.-Ofen, in dem von oben ein feinkörniger Katalysator über Prallplatten herunterrieselt oder im freien Fall herabfällt. Man kann den Katalysator, z. B. MoO₃-ZnO, feingemahlen in einem Mittelöl suspendieren u. in den Rk.-Raum eintragen, in dem das Öl bei der Rk.-Temp. sofort verdampft. Das hinterbleibende Pulver fällt auf übereinander angeordnete Platten, auf denen es durch Kratzer, die an einer sich drehenden Welle befestigt sind, in Bewegung gehalten wird. (F. P. 718 956 vom 22/6. 1931, ausg. 30/1. 1932. D. Prior. 4/9. 1930.) DERSIN.

Soc. Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles, Frankreich, *Druckhydrierung von Ölen und Teeren*. Man heizt lediglich das Hydriergas auf eine über der Rk.-Temp. liegende Temp. auf u. teilt es in 2 Ströme, von denen der eine zur Verdampfung des Öles u. der andere zur Aufheizung des Öles auf die Rk.-Temp. dient. (F. P. 715 370 vom 11/8. 1930, ausg. 2/12. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spaltung und Druckhydrierung von Mineralölen, Teeren, Asphalt u. dgl.*, ferner von *Kohlesuspensionen*. Als Katalysatoren dienen öllös. Verbb. von organ. Säuren oder Phenolen mit einem oder mehreren Metallen der 2., 6. u. 8. Gruppe, insbesondere Mo, Zn, Cr u. Co, die an *Naphthensäuren* oder *Ölsäure* gebunden sind. Man setzt 4—20% dieser Verbb. zu u. hydriert bei Drucken von 20—1000 at u. bei Temp. von 400—550°. (F. P. 718 345 vom 6/6. 1931, ausg. 23/1. 1932. D. Prior. 20/8. 1930. E. P. 364 785 vom 8/12. 1930, ausg. 4/2. 1932.) DERSIN.

Paul Letourneur, Frankreich, *Spaltung von kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfen*, die bei der Dest. fester oder fl. Brennstoffe entstehen, z. B. von *Urteeren*. Die Teer-

dämpfe steigen von der Retorte zu einer darüber gelagerten, erwärmten Kammer, in der sich in Form einer Bürste an Achsen befestigte Metallfäden in rotierender Bewegung befinden, die auf die Spaltung der hochsd. Anteile zu niedrigsdd. eine katalytische Wrkg. ausüben. (F. P. 712 541 vom 18/6. 1930 ausg. 3/10. 1931.) DERSIN.

Sigbert Seelig, *Verfahren zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen* mit Hilfe eines Metallbades u. unter Vorwärmung der Öle in einem Röhrenerhitzer bei dem im Spaltgefäß herrschenden Druck, dad. gek., daß die Öle in dem Röhrenerhitzer bis nahe an die zu ihrer Spaltung nötige Temp. erwärmt, die erwärmten Öle nur sehr kurze Zeit mit dem Metallbad in Berührung gebracht werden u. in die hinter dem Metallbad sogleich entspannten Spaltprodd. zwecks Unterbrechung der Spaltrk. W.-Dampf eingeführt wird. — Dadurch sollen die neben der Spaltung verlaufenden Nebenrkk., wie Polymerisationen u. Bldg. ungesättigter Verb., weitgehend eingeschränkt werden. (D. R. P. 546 124 Kl. 23 b vom 31/1. 1929, ausg. 10/3. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Cracking oder Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffen*. Als Katalysatoren sollen *Mo*, *Cr* u. *W* allein oder im Gemisch mit *Fe*, *Ni* oder *Co*, die sämtlich durch Zersetzung von *Metallcarbonylen* erhalten wurden oder deren Verb., insbesondere auf Träger, Verwendung finden. Man leitet z. B. die Carbonylverb. bei Zersetzungstemp. über Trägerstoffe, wie Bimsstein, wobei man den Carbonyldampf mit KW-stoffdämpfen verdünnen kann. Die so hergestellten Katalysatoren kann man zur Erhöhung ihrer Wrkg. noch mit O_2 , S , H_2S u. H_2 nachbehandeln. (E. P. 364 586 vom 29/9. 1930, ausg. 4/2. 1932.) DERSIN.

Jenkins Petroleum Process Co., übers. von: **Charles Howard Jenkins**, Chicago, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Das Öl wird durch eine Spaltblase u. durch unter dieser angeordnete Heizrohre mit Hilfe eines Propellers mit genau ausgewuchtem Schwungrad mit großer Geschwindigkeit umgewälzt. (A. P. 1 827 018 vom 10/5. 1928, ausg. 13/10. 1931.) WALTHER.

Sinclair Refining Co., New York, übers. von: **Eugene C. Herthel**, Illinois, und **Harry L. Pelzer**, Highland, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Das ständig zugeführte Rohöl wird in Wärmeaustausch gebracht mit ebenfalls ständig aus der Spaltblase abgezogenem Spaltrückstand u. den Spaltdämpfen. (A. P. 1 826 782 vom 11/6. 1927, ausg. 13/10. 1931.) WALTHER.

Universal Oil Products Co., Chicago, übers. von: **Jean Delattre Seguy**, Chicago, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die beim Einleiten von in Röhren gespaltenen Ölen in eine Spaltkammer entstehenden Dämpfe oder auch der Dephlegmatorrücklauf aus den Spaltprodd. werden durch Inberührungbringen mit erhitzten, nicht kondensierbaren Gasen, z. B. den Verbrennungsgasen, die zum Erhitzen der Spaltrohre gedient haben, in der Dampfphase gespalten. (A. P. 1 832 820 vom 27/12. 1927, ausg. 17/11. 1931.) WALTHER.

Universal Oil Products Co., Chicago, übers. von: **Jean Delattre Seguy**, Chicago, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei dem vorst. beschriebenen Verf. werden auch die Dämpfe, die bei dem Einleiten des Rückstandes aus der Spaltkammer in einen unter geringerem Druck stehenden Verdampfer entstehen, mit Hilfe der h. Gase gespalten. (A. P. 1 832 819 vom 27/12. 1927, ausg. 17/11. 1931.) WALTHER.

Standard Oil Development Co., übers. von: **Reginald R. Stratford**, **Gordon McIntyre** und **Herbert H. Moor**, *Raffination von Mineralölen*. Zur Entfernung korrodierender Bestandteile wie $MgCl_2$, $FeCl_2$, H_2S u. S wird das Öl mit einer $NaOH$ -Lsg. in kontinuierlichem Strome unter Druck mit Dampf erhitzt, dann entspannt, in Absetzern von der wss. Lsg. getrennt u. dest. (A. P. 1 838 031 vom 13/12. 1927, ausg. 22/12. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übers. von: **Frederick W. Isles**, V. St. A., *Entschwefelung von Mineralölen*. Das Öl wird mit W. oder wss. Lsgg. in einem röhrenförmigen Behälter, dem Absetzgefäße angegliedert sind, im Gegenstrom gewaschen u. dadurch teilweise von H_2S befreit (A. P. 1 838 029 vom 21/6. 1928, ausg. 22/12. 1931.) DERSIN.

Ludwig Rosenstein, San Francisco, V. St. A., *Entschwefelung von Mineralölen*. Das Öl wird mit einer Lsg. von $Na_2S_4O_6$ behandelt, durch die H_2S in elementaren S umgesetzt wird. (A. P. 1 832 325 vom 16/7. 1928, ausg. 17/11. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übers. von: **August Holmes**, Newark, und **Louis Burgess**, Roselle, V. St. A., *Regenerierung der zur Entschwefelung von Mineralölen verwendeten Bleiverbindungen*. Die bleihaltigen Mineralölrückstände werden in einem Drehrohrförmigen bei 5—800° geröstet, wobei man 10—20% Na_2CO_3 zusetzen kann. Das

Prod. wird dann durch Eintragen in *NaOH*-Lsg. unter Einblasen von Dampf in Lsg. gebracht. (A. P. 1 832 461 vom 22/6. 1927, ausg. 17/11 1931.) DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, übert. von: **Carlyle D. Read** und **Roger L. Holcomb**, Chesterton, V. St. A., *Filtration von Petroleumrückständen*. Crackrückstände werden zur Entfernung von freiem *C* u. dgl. in erhitztem Zustande durch Filterpressen geführt, deren Tücher mit unverbrennlichen großoberflächigen Stoffen, wie *Kieselgur*, *Ton*, *CaCO₃*, *Asbest*, *Kalk* oder *Glimmerstückchen* belegt sind. Dadurch soll die Selbstzündung der heißen Filterkuchen beim Ausstoßen der Presse vermieden werden. (A. P. 1 830 962 vom 5/4. 1928, ausg. 10/11. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Abscheidung von Asphalt aus Kohlehydrierungsprodukten, Teeren und Mineralölen*. Zu dem Ausgangsöl wird ein Asphaltfällungsmittel, z. B. Kerosin oder andere KW-stoffe, Alkohole, Ketone, Ester, zugesetzt u. der Asphalt während des Durchflusses des Gemisches durch 2 oder mehr Behälter fraktioniert abgeschieden. Man arbeitet z. B. so, daß zuerst eine staub- u. aschehaltige Fraktion von Hartasphalt in einem mit Rührer versehenen Gefäß abgeschieden u. darauf abfiltriert wird, worauf weitere Ausscheidungen von Weichasphalt durch Verlängerung der Fällungszeit oder durch Erniedrigung der Temp. oder durch Zusatz weiterer Fällungsmittel oder beides bewirkt wird. — 2 Zeichnungen. (F. P. 716 703 vom 7/5. 1931, ausg. 26/12. 1931. D. Prior. 26/5. 1930. E. P. 365 046 vom 8/10. 1930, ausg. 11/2. 1932.) DERSIN.

Standard-I. G. Co., V. St. A., *Motortreibmittel*, bestehend aus einem durch Druckhydrierung von Rohöl gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Flammpunkt über 38° liegt, das von unter 135° u. von über 232° sd. Anteilen frei ist u. dessen Siedegrenzen innerhalb 83°, vorzugsweise innerhalb 55° liegen. (F. P. 717 225 vom 18/5. 1931, ausg. 5/1. 1932. A. Prior. 2/7. 1930.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*. Zu benzinartigen, im wesentlichen über 100° sdd. Druckhydrierungsprodd. sollen solche Druckhydrierungsprodd. von *Teeren* u. *Mineralölen*, die unter 100° sdd., zugesetzt werden. (F. P. 718 504 vom 11/6. 1931, ausg. 26/1. 1932. D. Prior. 14/8. 1930.) DERSIN.

Pierre Charles Petrow, Frankreich, *Motortreibmittel*. Bei der Verwendung von *Anilin* als Antiklopfmittel soll als Lösungsvermittler wegen der Schwerlöslichkeit des *Anilins* in *Bzn.* eine von 170—225° sd. Steinkohlenteerfraktion verwendet werden, die in der doppelten Menge des *Anilins* diesem zugesetzt wird. (F. P. 714 241 vom 30/6. 1930, ausg. 10/11. 1931.) DERSIN.

A. P. P. A. Accessories Pratiques pour Automobiles, Paris, übert. von: **Fritz Deimel**, Berlin, *Katalytische Oberflächenverbrennung*. Man leitet die Dämpfe von brennbaren Stoffen, z. B. *Bzn.*, durch eine Schicht von feuerfesten Fasern, die an der Oberfläche, der Luft zugekehrt, mit einer Schicht von *Pt-Asbest* bedeckt sind, in der in Berührung mit Luft die Verbrennung erfolgt. (E. P. 364 342 vom 9/1. 1931, ausg. 28/1. 1932. D. Prior. 9/1. 1930.) DERSIN.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Theodor Fasol, *Die moderne Chemie in der Lederindustrie*. Zusammenfassende Darst. Auf eine Unters. des Vf. mit **E. Ueberbacher** über die konduktometr. Best. des Verolungsgrades wird hingewiesen; dadurch, daß sich zuerst die freien u. dann die *Ol-Hydroxyle* neutralisieren, vollzieht sich in der Titrationskurve einer verolten Chrombrühe gegen *n-Säure* ein Richtungswechsel. (Österr. Chemiker-Ztg. 35. 21—24. 1/2. 1932.) SELIGSBERGER.

—, *Neue Fortschritte in der vegetabilischen Gerbung*. Die Blößen werden vor dem Gerben auf einen *pH* von 3,6—5,0 durch Lsgg. von Salzen schwacher Säuren, denen man berechnete Mengen Mineralsäuren zusetzt, oder Lsgg. schwacher Säuren u. ihrer Salze gebracht. Auch erschöpfte Gerbbrühen können nach Zugabe der nötigen Säuremenge verwendet werden. Nach dieser Vorbehandlung werden die Blößen gewaschen, um möglichst alle Salze zu entfernen. Die Gerbung kann dann mit stärkeren Brühen begonnen werden als bisher üblich. Die Vorteile des neuen Verf. sind: Kürzere Gerbdauer, Vermeidung stark saurer Brühen, automat. *pH*-Regelung, Gerbstoffersparnis, bessere Eigg. des fertigen Leders, geringerer Herstellungspreis. (Cuir techn. 24. 238—39. 1931.) MECKE.

Josef Al. Sagoschen, *Die Nachgerbung von Sohlleder*. Bei sachgemäß geführter Vor-, Faß- u. Sattgerbung ist eine geringe Nachgerbung erforderlich, um eine ent-

sprechende Güte u. ein genügendes Rendement des Sohlleders zu erzielen. Vf. gibt dazu 2 Verf. der Nachgerbung an: 1. Nachgerbung trockener Leder mit fl. Extrakt; 2. Nachgerbung nasser Leder mit Pulverextrakt. (Gerber 58. 27—29. 25/2. 1932.)

MECKE.

D. Jordan Lloyd, *Das Problem der Gerbereiabfälle*. Das Problem der Gerbereiabfälle unterscheidet sich von anderen Fragen der Abfallverwertung vor allem dadurch, daß die Abfallprodd. der Gerbereien nur zum geringen Teil Nebenprodd. des Betriebs sind, sondern schon als Bestandteile des Rohmaterials in den Betrieb gelangen. Z. B. sind viele Häute stark mit Mist u. Kot verunreinigt. Meistens gelangen diese Stoffe beim Weichen in das Abwasser, da ein Abkratzen des Schmutzes von den Häuten u. ein Verkauf dieses Schmutzes an Düngemittelfabriken nicht lohnend ist. Durch den Äscher bekommt man große Mengen Kalk, der mit N- u. S-Verbb., Haaren u. Fett verunreinigt ist. In landwirtschaftlichen Gegenden kann dieser Kalk nach dem Trocknen als Düngemittel verbraucht werden. In Industriegegenden ist die beste Lösung, die Rückstände nach Trocknen u. Durchlüften in besonderen Öfen zu verbrennen, um den Kalk wiederzugewinnen. Die Abfälle beim Beschneiden u. Entfleischen gehen an Gelatinefabriken. Bei fettreichen Fellen (z. B. Schaf) lohnt sich eine Extraktion, da die Fette an Seifenfabriken verkauft werden können. Die beträchtlichen Mengen Schlamm in vegetabil. Gerbbrühen können nach dem Mahlen in Kolloidmühlen in das Leder gewalzt werden, um dessen Gewicht u. Festigkeit zu erhöhen. Die Rückstände der Gerbstoffextraktion werden hauptsächlich zur Kesselfeuerung benutzt. Die Abfälle beim Falzen u. Spalten des Leders können zur Leimherst. verwendet werden. Bei der Sämischgerbung bildet Degras ein wertvolles Nebenprod. Dagegen ist das beim Schmirnen der Leder erhaltene Abfallfett fast wertlos u. kann nur zu niedrigen Preisen an Seifenfabriken verkauft werden. Große Schwierigkeiten bereiten die Gerbereiabwässer durch ihren großen Geh. an organ. Verunreinigungen, die in feinst verteilter Form vorliegen. (Trans. Institution chem. Engineers 8. 158—63. 1930.)

MECKE.

R. Faraday Innes, *Buchbinderleder und seine Zerstörung*. Leichtfaßliche Darst. der Untersuchungsergebnisse des Vf. (C. 1932. I. 2271). (Leather World 24. 22—25. 100—104. 11/2. 1932.)

SELIGSBERGER.

A. Guthrie, *Flecken auf Häuten*. (Hide and Leather 83. Nr. 7. 28. 13/2. 1932. — C. 1931. II. 667.)

SELIGSBERGER.

Antoine Rigot, *Eine Theorie über die Bildung von Salzflecken und Stippen*. Vf. glaubt die Bldg. der Salzflecken u. Stippen hauptsächlich auf folgende Vorgänge zurückführen zu können. Durch ammoniakal. Gärung des Blutersums bildet sich $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Dieses setzt sich mit den Ca-Salzen, die immer im Konservierungssalz enthalten sind, zu CaCO_3 um. Dieses CaCO_3 soll sich in der Blöße unl. niederschlagen u. dadurch die Cr-Gerbung nachteilig beeinflussen. Ferner sollen Salzflecken entstehen durch in Lsg. gegangenes Fe, welches aus den in Gerbereibetrieben benutzten eisernen Apparaten stammt. (Cuir techn. 25. 3—7. 1/1. 1932. Fontaine.)

MECKE.

P. Vignon, *Bericht der Kommission für Gerbstoffanalyse*. 1. Bericht über Vergleichsvers. zur Best. des Unlöslichen mit folgenden Methoden: Offizielle, Berkefeldkerze, REISS, SCHMIDT u. Sedimentation. 2. Bericht über Vergleichsvers. zur Best. der Nichtgerbstoffe mit folgenden Methoden: Offizielle, Darmstadt-, Freiberg-, KERGUELOUKIS-, JAMET-Apparat. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 15. 360 bis 367. 1931.)

MECKE.

A. Turnbull, *Musterziehen bei Gerbmaterien und Extrakten*. Beschreibung eines Probenhmers für fl. Extrakte u. eines solchen für pulverförmige Gerbmaterien oder Extrakte. Ferner beschreibt Vf. die Behandlung der gefüllten Kanister, Fässer u. Kisten vor der Probenahme u. die Probenahme selbst. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 15. 438—40. Sept. 1931.)

MECKE.

V. Kubelka und **K. Ziegler**, *Freie Säuren bei der Analyse von pflanzlichem Leder*. IV. *Die Rolle der Feuchtigkeit des Leders bei der analytischen Bestimmung des Aciditätsgrades*. (III. vgl. C. 1932. I. 2276.) Eigene u. frühere Beobachtungen, denen zufolge ein Säuregeh. im Leder oft nicht beim Lagern in trockenem Zustand, sondern erst beim Anfeuchten Schädigungen herbeiführt, werden im Zusammenhang mit den Vorstellungen über die Ggw. einer „freien Säurelsg.“ im Leder erörtert. Während die pH-Werte der Auszüge bei der Säurebest. nach INNES durch Austrocknen des Leder-musters nicht verändert werden, könnte sich beim ATKIN-THOMPSON-Verf. eine „Konzentrierung“ der H_2SO_4 im austrocknenden Leder in den Ergebnissen bemerkbar machen. In Wirklichkeit ließen bei Leder, das ursprünglich 8,74% W. u. 1% H_2SO_4

enthielt, die Säurezahlen darauf schließen, daß nur ein ganz geringer Teil der zugesetzten Säure nicht von der Ledersubstanz verbraucht wird u. daß es nur diese Menge ist, die beim Austrocknen wirklich konzentriert wird. Demnach sagt ein negativer Befund bei diesem Unters.-Verf. noch nichts darüber aus, ob das Leder nicht schon durch bereits abgestumpfte Säure gelitten hat. Nach Imprägnierung des Leders mit flüchtigen Säuren, u. zwar mit 1% HCl, CH₃COOH u. HCOOH, war bei der Unters. nach INNES u. ATKIN-THOMPSON nach 5-wöchiger Lagerungszeit die Acidität des ca. 12,8% W. enthaltenden Leders ziemlich unverändert, nach anschließendem 24-std. Trocknen bei 100° war sie bei CH₃COOH- u. HCOOH-Leder nur wenig, nach weiterem 4-std. Trocknen bei 130° stärker gesunken, während das HCl-Leder überhaupt noch keinen Aciditätsverlust aufwies. Ein solcher hätte ebenso wie bei den organ. Säuren eintreten müssen, wenn HCl in freiem Zustand im Leder vorhanden gewesen wäre; sie ist somit vollkommen an die Ledersubstanz gebunden. (Collegium 1931. 876—86. Brünn, Böhm. Techn. Hochschule.) SELIGSBERGER.

P. Vignon, Anwendung der p_H -Messung mit der Chinhydronelektrode. Anwendung der p_H -Messung an Gerbstofflösungen. Ausführliche Beschreibung des Aufbaues eines App. zur elektrometr. p_H -Messung, der Einzelteile (Kalomel-, Chinhydronelektrode, Normalelement, Galvanometer, Rheostat) u. der Ausführung einer Messung. Bei p_H -Messungen an Pyrogallolgerbstofflsgg. (Kastanie, Eiche, Myrobalane) erhält man konstante Werte. Bei Katechingerbstofflsgg. (Quebracho, Tizera, Mimosa) dagegen ist das Potential nicht stabil. Es tritt eine allmähliche Erhöhung ein, die durch eine Gerbstoffausfällung durch das Chinhydron hervorgerufen wird. Bei diesen Lsgg. muß man den Anfangswert nehmen. Ebenso ist das Potential bei sulfitierten Quebracholsgg. sehr oft instabil. Man muß die Messung sehr schnell ausführen u. auch den Anfangswert nehmen. Ferner kann man mit der Chinhydronelektrode die freie Säure in Gerbstofflsgg. durch Titrationskurve bestimmen. Vf. gibt die Titrationskurve für einen Kastanienextrakt an. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 15. 367—85. 1931.) MECKE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Luise Birch-Hirschfeld, Hermann Loewe und Herbert Münch, Mannheim), Verfahren zur Gewinnung von Mikroorganismen für Enthaarungszwecke, dad. gek., daß man Kulturen proteolyt. wirksamer Mikroorganismen, zweckmäßig in wiederholter Überimpfung, auf von Corium getrennter Epidermis züchtet. — Z. B. werden Bakterienstämme, die von schwitzender Haut auf verschiedenen eiweißhaltigen Nährböden (Agar) isoliert waren, auf sterile Epidermis, zweckmäßig nach Zusatz von 0,1% sek. K-Phosphat u. 0,1% Pepton, überimpft. Diese Überimpfung wird wiederholt, wodurch die enzymatische Wirkung der gezüchteten Bakterien gesteigert werden konnte. (D. R. P. 541 831 Kl. 28a, vom 24/11. 1929, ausg. 18/1. 1932.) SEIZ.

United Shoe Machinery Corp., V. St. A., Kombinationsgerbverfahren. Die ausgereckten, auf einem Tisch ausgebreiteten u. glatt ausgestrichenen gerbfertigen Hautblößen werden zunächst mit mineralischen Gerbstoffen, z. B. konz. Cr-Brühen, durch Auftragen derselben auf der Narbenseite angerbt u. dann im Faß mit pflanzlichen Gerbstoffen ausgegerbt. Man kann auf diese Weise leichte u. schwere Häute gerben, wobei man bei den ersteren eine erhöhte Maßausbeute, u. bei den letzteren ein festeres u. wasserbeständigeres Leder erhält. (F. P. 717 396 vom 20/5. 1931, ausg. 7/1. 1932. A. Prior. 12/1. 1931.) SEIZ.

United Shoe Machinery Corp., V. St. A., Mineralzweibadgerverfahren. Die gerbfertigen Hautblößen werden zunächst mit einer 40° Bark. starken NaCl-Lsg. u. dann mit einer Lsg. von 5% K₂Cr₂O₇ u. 2,5% HCl im Walkfaß behandelt. Nach 2-std. Walken läßt man die Häute abtropfen, wakt dieselben ab u. streicht sie mit der Narbenseite nach unten auf einem Brett gault; dann wird eine mit HCl angesäuerte Na₂S₂O₃-Lsg. auf die Fleischseite so lange aufgetragen, bis die Häute gut durchgerbt sind. (F. P. 717 397 vom 20/5. 1931, ausg. 7/1. 1932. A. Prior. 12/1. 1931.) SEIZ.

Carl H. Tröger, Melun b. Paris, Verfahren zum Beizen von Häuten und Fellen mit auf eiweißhaltigen Nährböden gezüchteten Bakterienkulturen, dad. gek., daß man solche Bakterienkulturen verwendet, welche auf verwesenden Fischen, z. B. Schellfischen, gezüchtet u. welche gegebenenfalls nach ihrer Verpflanzung auf anorgan. Nährböden unter ultraroter Bestrahlung bei einer Temp. von 20—50° weiter entwickelt worden sind. — Man bringt den Schellfisch zunächst zur Verwesung. Dann stellt man eine Lsg., die mehr als das doppelte Gewicht von dem des Schellfisches besitzen

soll u. auf je 100 Gewichtsteile W., 0,5 Gewichtsteile $MgSO_4$, 0,5 Gewichtsteile K_3PO_4 , 0,5 Gewichtsteile NH_4Cl , 1 Gewichtsteil Glucose u. 1,5 Gewichtsteile $NaCl$ enthält, her. In dieser Lsg. läßt man den verwesten Schellfisch ca. 8 Tage bei 20—40° liegen, wobei sich folgende Bakterien entwickeln: *Micrococcus Sulfureus*, *Bac. Mesentericus*, Spirillen u. Hühnerspirochäten. Zum Beizen setzt man der Beizbrühe auf 100 Teile W. ca. 2 Teile von den so erzeugten Bakterien zu. (D. R. P. 545 443 Kl. 28a vom 14/10. 1928, ausg. 29/2. 1932.)

SEIZ.

[russ.] S. M. Chejletz, Praktischer Leitfaden zum Färben von Leder. 2. Aufl. Moskau: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (72 S.) Rbl. 0.80.

Handbuch der Lederindustrie. Bd. 4. Berlin: Atlas-Verl. 1932. gr. 8°. 4. Lederwarenfabriken 2. Aufl. (171 S.) Lw. M. 15.—

[russ.] Zentrales Forschungsinstitut der Lederindustrie in Moskau, Analyse von Gerbmateriale. Untersuchungen. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (78 S.) Rbl. 0.75.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard und W. Vanselow, *Gitterenergien und photochemische Zersetzung der Silberhalogenide*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 273—311. März 1932. — C. 1931. II. 2101.) FRIESER.

Steigmann, *Bemerkungen zur Punktkonzentrationstheorie der Lichtwirkung*. Vf. betrachtet die von ihm aufgestellte Punktkonzentrationstheorie der Lichtwrkg. vom modernen Gesichtspunkt. (Photogr. Industrie 30. 335. 30/3. 1932.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Über den Russel-effekt*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 2126.) Wie Verss. des Vfs. zeigten, üben desensibilisierende Farbstoffe eine viel stärkere Gegenwrkg. gegen den RUSSEL-Effekt aus, als die meisten sensibilisierenden. Der schwächere RUSSEL-Effekt bei farbenempfindlichen Platten wird auf den schwächeren Geh. derselben an Br^- zurückgeführt. Auch Cl^- wirken begünstigend auf den RUSSEL-Effekt ein. Eine starke Verschleierung wird auch durch Ammoniumsulfat bei hochgereiften Emulsionen erhalten, während bei ungereiften ein Rückgang der Empfindlichkeit u. kein Schleier beobachtet wird. (Photogr. Industrie 30. 210—14. 2/3. 1932.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Merkwürdige Sensibilisierungen*. Wird eine photograph. Emulsion mit verd. $CuSO_4$ -Lsg. behandelt, so erhält man nach Entw. einen starken Schleier. Vf. zeigte nun, daß die mit $CuSO_4$ behandelte Schicht bei der Entw. eine starke Rotempfindlichkeit besitzt, u. daß der Schleier durch das rote Dunkelkammerlicht bewirkt wird. Durch Cu -Ionen wird die Oxydation von den Entwicklersubstanzen stark beschleunigt, u. Vf. nimmt an, daß die Sensibilisierung durch die Oxydationsprodd. durch die Entwicklersubstanz bewirkt wird. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 313—20. März 1932.) FRIESER.

K. Weber, *Zur Theorie der Desensibilisierung*. Aus den zwei Ergebnissen von näher beschriebenen Verss., daß die Desensibilisatoren auf die direkte Zers. des Halogensilbers nicht einwirken, u. daß diese Verbb. photochem. Rkk. zu hemmen vermögen, glaubt Vf. schließen zu können, daß bei der photograph. Desensibilisierung neben den bisher bekannten Prozessen auch eine physikal. Desaktivierung durch Stöße zweiter Art zwischen den angeregten Molekeln der opt. Sensibilisatoren u. den Molekeln des Desensibilisators stattfinden kann. (Photogr. Korrespondenz 68. 42—45. März 1932.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Zur Keimwirkung des Jodsilbers bei der Emulsionserzeugung*. Ein AgJ -Geh. wirkt bei sonst gleicher Herst. von $AgBr$ -Gelatinplatten verkleinernd auf die Korngröße. Diese Erscheinung wird von den verschiedenen Autoren als Keimwrkg. des AgJ für die Auskrystallisation des $AgBr$ erklärt. Vf. beobachtete nun, daß das schwerlösliche TlJ eine ähnliche Keimwrkg. bei der Herst. von Emulsionen aus rotem Hg_2 ausübt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 311—13. März 1932.) FRIESER.

Ram Behari Lal Verma und N. R. Dhar, *Die Reduktion von Silberhaloiden durch Natriumsulfid und Natriumnitrit in Gegenwart von Induktoren und ein billiger Entwickler in der Photographie*. Es wurde die Red. von $AgCl$, $AgBr$, AgJ u. $AgCNS$ durch Na_2SO_3 in Ggw. von organ. Substanzen, wie *Metol*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol* u. anorgan. Verbb., wie *Hydroxylamin-Hydrochlorid*, *Hydrazinsulfat* u. *Eisensulfat* untersucht. Während die Ag -Salze durch Na_2SO_3 allein nicht reduziert werden, vermögen die angegebenen Substanzen die Ag -Salze auch in Abwesenheit von Na_2SO_3 zu reduzieren, wobei die reduzierende Kraft in folgender Reihenfolge abnimmt: *Metol* > *Pyrogallol* >

Hydrochinon > Hydrazinsulfat > Hydroxylaminhydrochlorid > Eisensulfat. Es zeigt sich weiter, daß die Red.-Wrkg. mit Konz.-Erhöhung sowohl des Entwicklers als auch des Na_2SO_3 zunimmt. Die Induktionswrkg. der Entwickler auf die Red. der Ag-Salze durch Na_2SO_3 erfolgt in derselben Reihenfolge, wie bei der Red. durch die Entwickler allein. — Am leichtesten läßt sich das AgCl , am schwersten das AgJ reduzieren, so daß sich folgende Reihe ergibt: $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgCNS} > \text{AgJ}$. — Dem Na_2SO_3 analog verhält sich das NaNO_2 bei der Red. der Ag-Salze durch Metol, Hydrochinon u. Pyrogallol. — Weiter wird gezeigt, daß es möglich ist, in den üblichen Entwicklervorschriften die Metol-, Hydrochinon- usw.-menge bei gleichzeitiger Erhöhung der Na_2SO_3 -Menge, zu verringern. Bei höheren Na_2SO_3 -Konz. tritt jedoch eine Verlangsamung der Red. ein, infolge der Wrkg. des Sulfits als negativer Katalysator. (Journ. physical Chem. 35. 1770—76. 1931. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) KLEVER.

A. Lumière und **A. Seyewetz**, *Neuer Beitrag zur Feinkornentwicklung*. Verss. der Vff. hatten ergeben, daß nur bei Verwendung von Paraphenylendiamin als Entwicklersubstanz eine bedeutende Kornverfeinerung gegenüber der Entw. mit n. Metolhydrochinonentwickler zu beobachten ist. Bei den bisher bekannten Rezepten war als Alkali Borax verwendet worden, was eine Verstärkung der Belichtung erforderte u. Schleierbildg. bewirkte. Diese Übelstände wurden bei Verwendung von Na_3PO_4 nicht beobachtet, u. trotzdem eine gute Feinkörnigkeit erzielt. Es wurde festgestellt, daß die bei der Feinkornentw. resultierende Korngröße unabhängig von Größe der AgBr-Körner der unentwickelten Emulsion ist. (Rev. Française Photographie 13. 65—69; Compt. rend. Acad. Sciences 193. 906—09. 1931.) FRIESER.

O. Mente, *Zur mechanischen Schichtoberflächenabschwächung*. Bei mechan. Schichtoberflächenabschwächung von Negativen mit Putzpomade oder wasserfreien Putzmitteln erhält man bei wenig empfindlichen Platten rein subtraktive Abschwächung; bei hochempfindlichen Platten werden die stark geschwärzten Stellen stark geschwächt, während die Schattenpartien viel weniger angegriffen werden. Vf. erklärt diese Erscheinung aus der Tatsache, daß die für die Schattenpartien wichtigen empfindlichsten u. größten Körner hauptsächlich in der Tiefe der Schicht vorhanden sind. (Photogr. Industrie 30. 311—12. 23/3. 1932.) FRIESER.

G. Kögel, *Über das Curcumin als Ausbleichfarbstoff*. Während bei reinen Lsgg. von Curcumin keine nennenswerte Lichtempfindlichkeit beobachtet werden konnte, beobachtet Vf., daß eine Lsg. von Curcumin bei Ggw. von Infrarotsensibilisatoren wie Allocyanin u. Cryptocyanin ausbleicht. Die Lichtechtheit der reinen Lsg. wird durch das gleichzeitige Vorhandensein einer sich hydrierenden u. einer oxydierenden Gruppe erklärt. (Photogr. Korrespondenz 68. 41—42. März 1932.) FRIESER.

K. Schuch, *Das Filmlichtdruckverfahren*. (Chem.-Ztg. 56. 153—54. 24/2. 1932. Halver.) LESZYNSKI.

K. C. D. Hickman, *Automatische Kontrolle der Wiedergewinnung von Silber aus Fixierbädern*. Die von SHEPPARD u. HICKMANN angegebene Methode (C. 1932. I. 1187) zur Wiedergewinnung des Ag aus Fixierbädern erfordert eine genaue Bemessung der Stromdichte während der Elektrolyse. Diese richtet sich nach der Ag-Konz. im Bad u. der Geschwindigkeit des Durchflusses der Lsg. durch den Elektrolysentrog. Vf. gibt eine Vorr. an, welche automat. den Zufluß regelt u. die Silberkonz. in der Lsg. bestimmt. Nach diesen Bestst. wird dann das Feld eines Generators u. damit der Strom der Elektrolyse geregelt. Die Ag-Best. geschieht colorimet. nach Bldg. von koll. Ag_2S mit Hilfe einer Photozelle. (Science Ind. photographiques [2] 3. 35—37. Jan. 1932.) FRIESER.

E. R. Davies, *Die elektrische Messung von Aufsichtsschwärzungen*. II. *Ein neuer photoelektrischer Aufsichtsschwärzungsmesser*. (I. vgl. C. 1932. I. 2127.) Vf. beschreibt ein Instrument, welches mit Hilfe einer photoelektr. Zelle die Aufsichtsschwärzung photograph. Papiere messen kann. Die Meßresultate werden automat. aufgezeichnet. Vergleich der mit diesem Instrument erhaltenen Werte mit durch visuelle Messungen erhaltenen Werten ergab gute Übereinstimmung. (Photographic Journ. 72. 118—27. März 1932.) FRIESER.

H. Baines, *Sensitometrie*. Vf. gibt einen Überblick über die Grundlagen der Sensitometrie u. erläutert dieselben an Hand zahlreicher prakt. Beispiele über Entwicklungs- u. Kopierprozesse. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 706—11. 1931.) FRIESER.